

Reaktionen von Nitronen mit Nucleophilen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Peter Hoehlein
aus Jena

Marburg/Lahn 1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552302_0029

Reaktionen von Nitronen mit Nucleophilen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Peter Hoehlein

aus Jena

Marburg/Lahn 1974



Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 15.6.1974

Tag der mündlichen Prüfung am: 26.6.1974

Berichterstatter: Professor Dr. H.G.Aurich

Mitberichterstatter: Professor Dr. A. Berndt

Allgemeiner Hinweis:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen durchlaufend mit doppelt unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.

Die hochgestellten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern wurde als Abkürzung für eine tert-Butylgruppe das Symbol $\text{—}\overset{+}{\text{—}}$ verwendet.

Anstelle der bisher üblichen Bezeichnung Nitroxide wird jetzt der systematische Name Aminyl-oxide verwandt (Iupac - Regeln C-81.2 und B-5).

Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht:

35)

A	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
B	<u>Darstellung der Nitrone</u>	9
B 1	Allgemeine Darstellungsmöglichkeiten	9
B 2	Reaktionen von Nitrilen und Isonitrilen mit n-Butyllithium und Nitrosoverbindungen	11
B 2.1	Reaktion von Diphenylacetonitril <u>41b</u> mit n-Bu- tyllithium und Nitrosoverbindungen	11
B 2.2	Reaktion von Diphenylacetoisonitril <u>45b</u> mit n-Butyllithium und Nitrosobenzol <u>42b</u>	12
B 2.3	Reaktionen von Phenylacetoisonitril <u>45a</u> und Phenylacetonitril <u>41a</u> mit n-Butyllithium und Nitrosobenzol <u>42b</u>	14
B 3.0	Umsetzungen von α -Ketonitrilen <u>41c</u> - <u>41e</u> mit n-Butyllithium und Nitrosobenzol	17
B 4.0	Reaktion von α -Anilino-phenyl-acetonitril <u>41f</u> und α -(4-Toluidino)-phenyl-acetonitril <u>41g</u> mit n-Butyllithium und Nitrosobenzol <u>42b</u>	19
B 4.1	Reaktion von α -Anilino-propionitril <u>41h</u> mit n-Butyllithium und Nitrosobenzol <u>42b</u>	20
B 4.2	Reaktion von α -Anilino-propionitril <u>41h</u> mit n-Butyllithium und 3.5-Di-tert-butyl-nitroso- benzol <u>42d</u>	21
B 4.3	Reaktion von α -Anilino-isobutyronitril <u>41i</u> mit n-Butyllithium und 3.5-Di-tert-butyl-nitroso- benzol <u>42d</u>	24
B 4.4	Diskussion der Ergebnisse	26

B 5.0	Darstellung der N-Benzyliden-tert-butylamin- bzw. der N-Benzyliden-anilin-N-oxide <u>1a</u> - <u>1d</u> und der N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxide <u>1f</u> - <u>1h</u>	28
B 5.1	Darstellung des N-Methylen-N-tert-butylamin-N-oxids <u>1l</u>	29
C	<u>Reaktionen von Nitronen der Strukturen 1 und 6 mit Nucleophilen</u>	33
C 1.0	Einwirkung von Kalium-tert-butylat auf die Nitrone <u>1</u> in Dimethylsulfoxid (DMSO) oder tert-Butylalkohol (t-BuOH) als Lösungsmittel in Gegenwart von Luft-sauerstoff - ESR-spektroskopische Untersuchungen -	34
C 1.1	Einwirkung von Kalium-tert-butylat auf die Nitrone <u>1f</u> - <u>1g</u> in t-BuOH bei Sauerstoffausschluß - ESR-spektroskopische Untersuchungen -	36
C 1.2.0	Präparative Untersuchungen der Reaktion von Kalium-tert-butylat mit N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxid <u>1f</u> in t-Butanol unter Ausschluß von Sauerstoff	38
C 1.2.1	Präparative Untersuchungen bei der Einwirkung von Kalium-tert-butylat auf Nitrosobenzol <u>42b</u> in t-Butanol unter Ausschluß von Sauerstoff	39
C 1.2.2	Ueberlegungen zum Bildungsmechanismus von Azobenzol <u>76</u> und Benzophenon <u>77</u> aus dem N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxid <u>1f</u> unter Einwirkung von Kalium-tert-butylat	42
C 2.0	ESR-spektroskopische und präparative Untersuchungen an einfach gebauten Nitronen der allgemeinen Struktur <u>1</u> bei der Einwirkung von N-Nucleophilen	46
C 2.1	Reaktionen von N-Methylen-N-tert-butylamin-N-oxid <u>1l</u> mit tert-Butylamin <u>92c</u> und N-Methylen-tert-butylamin <u>44c</u> mit tert-Butylhydroxylamin <u>36a</u> ³⁵⁾ in Benzol	46

C 2.2	ESR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionen von N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid <u>11</u> , N-Benzyliden-tert-butylamin-N-oxid <u>1a</u> und N-Benzyliden-anilin-N-oxid <u>1b</u> mit primären und sekundären Aminen in Gegenwart von PbO ₂	49
C 2.3	ESR-spektroskopische Untersuchungen eines temperaturabhängigen dynamischen Prozesses im Radikal <u>24c</u>	50
C 2.4	Bestimmung der Umwandlungsenergie für den Konformationswechsel (A ₁) $\rightleftharpoons$ (A ₂)	54
C 2.5	Zusammenhänge zwischen den Größen der Kopplungskonstanten der Aminyl-N-oxidradikale <u>24b</u> - <u>24j</u> und ihrer Konformation	55
C 2.6	Die weitere Dehydrierung der Aminyl-N-oxidradikale <u>24</u> zu den Amidinyl-N-oxidradikalen der Struktur <u>30</u>	61
C 2.7	Diskussion eines Reaktionsmechanismus für die Reaktionen der Nitrone <u>1a</u> , <u>1b</u> und <u>11</u> mit Aminen <u>92</u> und des Azomethins <u>44c</u> mit Hydroxylaminen in Gegenwart von PbO ₂	65
C 2.8	ESR-spektroskopische Untersuchungen bei der Einwirkung von Oxidationsmitteln auf das N.N'-Dihydroxy-N.N'-di-tert-butyl-methandiamin <u>95</u> in Benzol unter Lichtausschluß	67
C 2.9	ESR-spektroskopische Untersuchungen bei der Einwirkung von tert-Butylhydroxylamin <u>36a</u> auf das N-Methylen-tert-butylamin <u>44c</u> bzw. auf das N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid <u>11</u> in Gegenwart von PbO ₂ in Benzol	71
C 2.10	Präparative Untersuchungen der Reaktion des Nitrons <u>11</u> mit tert-Butylhydroxylamin <u>36a</u> in Gegenwart von PbO ₂ in Benzol	76

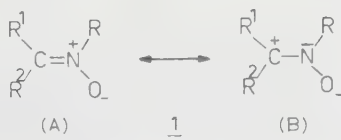
C 3.0	ESR-spektroskopische und präparative Untersuchungen am 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxid <u>6</u> bei der Einwirkung schwach nucleophiler Verbindungen	82
C 3.1	Präparative Untersuchungen bei der Einwirkung primärer aliphatischer Hydroxylamine auf das 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxid <u>6</u> in Gegenwart von PbO ₂ in Benzol	83
C 3.2	ESR-spektroskopische Untersuchungen an den 4.5.5-Trimethyl-N-hydroxy-pyrrolidinen <u>102a</u> - <u>102c</u> in Benzol oder Toluol in Gegenwart von Oxidationsmitteln	89
C 3.3	ESR-spektroskopische Untersuchungen bei der Einwirkung primärer und sekundärer Amine auf das 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxid <u>6</u> in Gegenwart von Oxidationsmitteln	90
C 3.4	Umsetzungen des 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxids <u>6</u> mit primären und sekundären Aminen in Gegenwart von PbO ₂ unter präparativen Reaktionsbedingungen	96
C 3.5	Weitere Dehydrierung der Radikale <u>25</u> zu den Amidinyl-N-oxidradikalen der Struktur <u>31</u>	
D	<u>Zusammenfassung</u>	104
E	<u>Experimenteller Teil</u>	107
E 1	Vorbemerkungen	107
E 2	Ausgangsprodukte und Hilfssubstanzen	108
E 3	Darstellung von Radikallösungen und Aufnahme der ESR-Spektren	110
E 4	Darstellungsmethoden	111
E 4.1	Reaktion von Diphenylacetonitril <u>41b</u> mit n-BuLi und Nitrosobenzol	111
E 4.2	Reaktion von Diphenylacetoisonitril <u>45b</u> mit n-BuLi und Nitrosobenzol <u>42b</u>	111

E 4.3	Reaktion von Phenylacetonitril <u>41a</u> mit n-BuLi und Nitrosobenzol <u>42b</u>	113
E 4.4	Umsetzungen der α -Ketonitrile <u>41c</u> - <u>41e</u> mit n-BuLi und Nitrosobenzol <u>42b</u>	114
E 4.5	Umsetzung von α -Anilino-phenylacetonitril <u>41f</u> und α -[(4)-Toluidino]-phenylacetonitril <u>41g</u> mit n-BuLi und Nitrosobenzol <u>42b</u>	116
E 4.6	Umsetzungen des α -Anilino-propionitrils <u>41h</u> mit n-BuLi und Nitrosobenzol <u>42b</u>	117
E 4.7	Umsetzungen des α -Anilino-propionitrils <u>41h</u> und des α -Anilino-isobutyronitrils <u>41i</u> mit n-BuLi und 3.5-Di-tert-butyl-nitrosobenzol <u>42d</u>	118
E 4.8	Darstellung der Benzyliden-anilin-N-oxide <u>1c</u> und <u>1d</u>	120
E 4.9	Darstellung der N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxide <u>1g</u> und <u>1h</u>	120
E 4.10	Darstellung des Aethandiylden-bis-(tert-butyl- amin-N-oxid) <u>74</u>	122
E 4.11	Darstellung des N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid <u>11</u>	122
E 4.12	Umsetzung von N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxid <u>1f</u> mit Kalium-tert-butylat in tert-Butanol	123
E 4.13	Umsetzung von Nitrosobenzol <u>42b</u> mit Kalium-tert- butylat in tert-Butanol	124
E 4.14	Darstellung des N.N'-Dihydroxy-N.N'-di-tert-butyl- methan-diamins <u>95</u>	125
E 4.15	Umsetzungen von N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid <u>11</u> mit tert-Butylamin <u>92c</u> und N-Methylen-tert-butyl- amin <u>44c</u> mit N-tert-Butylhydroxylamin <u>36a</u> in Benzol	126
E 4.16	Reaktion des N-Methylen-tert-butylamin-N-oxids <u>11</u> mit N-tert-Butylhydroxylamin <u>36a</u> in Benzol in Ge- genwart von PbO ₂	127
E 4.17	Darstellung der 2-Alkylhydroxylamino-N-hydroxy- pyrrolidine <u>102a</u> - <u>102c</u>	128

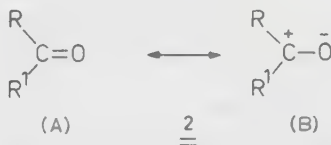
E 4.18	Reaktion des Nitrons <u>6</u> mit Methylamin in Benzol bei Anwesenheit von PbO_2	129
E 4.19	Umsetzungen des 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxid <u>6</u> mit iso-Propylamin, tert-Butylamin, tert-Butylhydroxylamin und Anilin sowie Phenylhydroxylamin in Benzol in Gegenwart von PbO_2	130
F	<u>Literaturverzeichnis</u>	132

A Einleitung und Problemstellung

Nitrone sind als Verbindungsklasse schon seit langem bekannt.¹⁾ Sie können durch die mesomeren Grenzformeln 1(A) und 1(B) beschrieben werden.



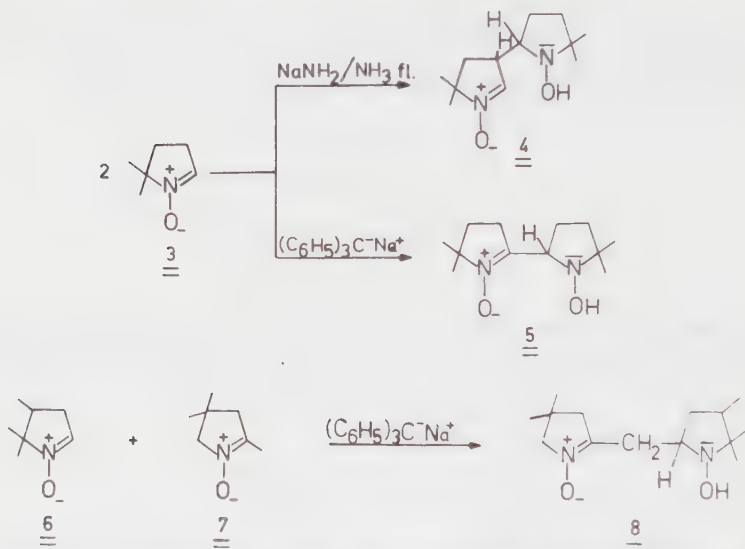
Die Analogie zu den Ketonen, welche durch die Grenzformeln 2(A) und 2(B) charakterisiert werden können, ist offensichtlich.²⁾



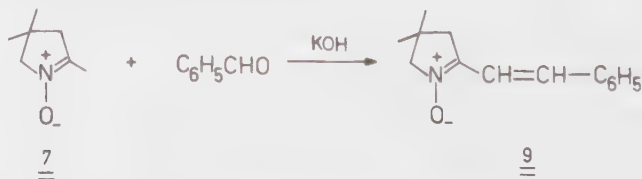
Demnach kann die Nitrongruppierung als erweiterte Carbonylfunktion aufgefaßt werden, was sie als "Carbonylkomponente" für den nucleophilen Angriff am α -Kohlenstoffatom geeignet erscheinen läßt. Tatsächlich ist eine Elektronenverteilung in Richtung auf die Grenzform 1(B) Voraussetzung für die allermeisten bekannten Reaktionen mit Nitrone.

Zu den seit langem bekannten Reaktionen der Nitrone zählen acyclische und cyclische Dimerisierungen, die oft unter Basenkatalyse ablaufen.²⁾ Hierbei werden, besonders bei 2-unsubstituierten cyclischen Nitrone in Gegenwart starker Basen Aldoladditionsprodukte gefunden. Das kann wie im Falle des Nitrons 3 in Abhängigkeit von der eingesetzten Base zu den stellungsisomeren Produkten 4 und 5 führen.²⁾

In Gegenwart 2-methylsubstituierter Nitrone (z.B. 7) wird mit der Verbindung 6 das Additionsprodukt 8 gebildet.²⁾



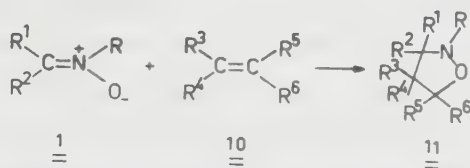
Die erhöhte Aktivität einer Methylgruppe in Nachbarschaft zur Nitrongruppierung führt in Gegenwart von Aldehyden zu Aldolkondensationsprodukten, wie das aus dem Nitron 7 und Benzaldehyd gebildete Styrollderivat 9 zeigt.²⁾



Dimerisierungs- und Aldolreaktionen sind Spezialfälle von Additionsreaktionen.

Der polare Charakter der Nitrongruppierung eröffnet dieser Verbindungsklasse den breiten Anwendungsbereich der 1.3-Additionsreaktionen, so z.B. mit Grignard- und Carbonylreagenzien.

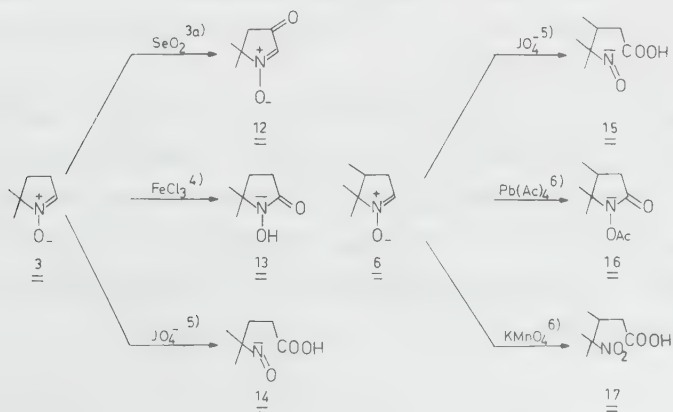
Weiterhin eignen sich die Nitrone zu 1.3-Cycloadditionsreaktionen mit ungesättigten Verbindungen. Mit Olefinen 10 werden auf diese Art und Weise beispielsweise die Isoxazolidine 11 gebildet.²⁾



Solche 1.3-Cycloadditionsreaktionen von Nitronen können ebenso mit Isocyanaten, Isothiocyanaten und Alkinen durchgeführt werden.²⁾

Das Stickstoffatom im Nitron befindet sich auf einer Oxidationsstufe, die sowohl die schrittweise Reduktion dieser Verbindungsklasse über Hydroxylaminzwischenstufen zu sekundären Aminen als auch die Oxidation erlaubt,

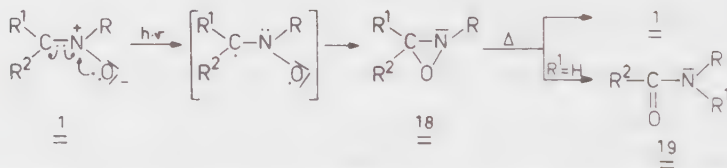
Wie die durch Behandlung der cyclischen Nitrone 3 und 6 mit starken Oxidationsmitteln gebildeten Verbindungen 14, 15 und 17 zeigen, verläuft diese Reaktion unter Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung und führt zu Nitroso- bzw. Nitroverbindungen. Nur in Gegenwart milder Oxidationsmittel wie SeO_2 , $FeCl_3$ und $Pb(Ac)_4$ bleiben Veränderungen am Ringgerüst der Nitrone aus. Die auf diese Art und Weise dargestellten Ringketone 12, 13 und



16 unterscheiden sich in erster Linie in der Stellung der Carbonylgruppe im Ring.

Zu einer weiteren wichtigen Reaktion der Nitrone muß ihre Umlagerung gerechnet werden, welche photochemisch induziert²⁾, aber auch unter Einwirkung von Lewis-Säuren und Basen in Aethanol stattfinden kann.⁷⁾

Als Endprodukte werden neben den Oxaziridinen 18 die isomeren Amide 19 isoliert. In den meisten Fällen wandern die Substituenten nicht wie in der klassischen Beckmann-Umlagerung, was auf einen anderen Mechanismus hindeutet. Aus dem über eine Photoreaktion erhältlichen Oxaziridin 18 können thermisch sowohl das Ausgangsnitron 1 als auch das isomere Säureamid 19 erhalten werden.



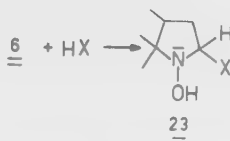
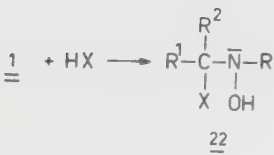
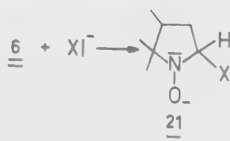
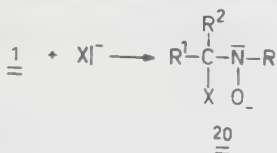
Die Oxaziridinbildung wird ebenfalls bei der Photolyse der 2-unsubstituierten 1-Pyrrolin-N-oxide beobachtet.^{3b)}

Obwohl eine große Zahl von Nitronen seit langem bekannt ist⁸⁾, ist ihr Verhalten in chemischen Reaktionen erst in neuerer Zeit in verstärktem Maße in den Vordergrund getreten, so z.B. bei der Corrin-Synthese.^{3c)}

Auffallend ist, daß über die Einwirkung von Nucleophilen auf Nitrone bisher in der Literatur wenig bekannt geworden ist. Es gibt nur einige wenige Beispiele für die Umlagerung von Nitronen in wäßriger Lösung unter Einwirkung von Basen.²⁾ In diesen Fällen zeigen die eingesetzten Basen allerdings nur katalytische Wirkung.

Es stellt sich demnach die Aufgabe zu untersuchen, in welcher Weise Nitronen mit Nucleophilen reagieren, und welche Produkte hierbei gebildet werden.

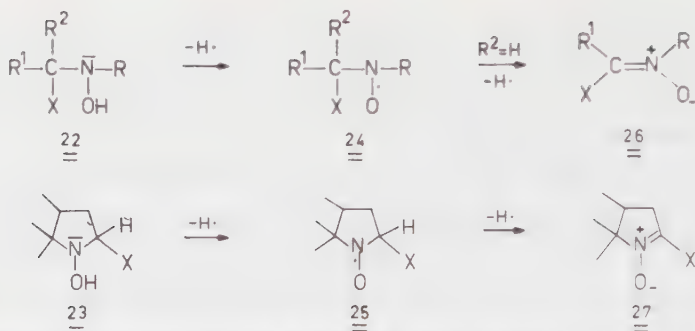
Es wird erwartet, daß der Angriff der nucleophilen Reaktionspartner (z.B. Alkoholate, Alkohole, Amine und Hydroxylamine) am α -Kohlenstoffatom der acyclischen und cyclischen Nitronen 1 und 6 erfolgt. Der Angriff negativ geladener Teilchen X^- sollte zu den Anionen 20 und 21, derjenige neutraler Teilchen HX zu den ungeladenen Zwischenstufen 22 und 23 führen.



Die weitere Stabilisierung der gebildeten Produkte 20 - 23 könnte, da R^1 und R^2 entweder Wasserstoff-, Alkyl- oder Arylsubstituenten sind, und damit keine geeigneten Abgangsgruppen für die Substitutionsreaktion darstellen, durch eine Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung dieser Moleküle erreicht werden.

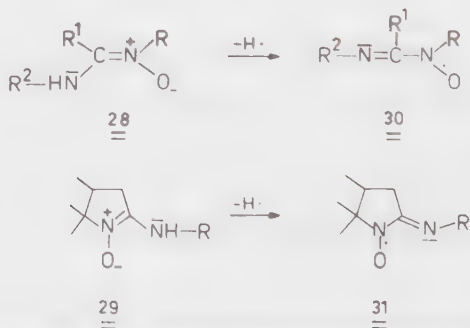
Unter oxidierenden Bedingungen kann die Bildung von Aminyl-N-oxiden (24 und 25) aus den protonierten Zwischenprodukten 22 und 23 erwartet werden, welche im Falle R^1 bzw. R^2 gleich Wasserstoff weiter zu den Nitronen 26 und 27 dehydrierbar sein sollten.

In analoger Weise könnten die Anionen 20 und 21 oxidiert werden.



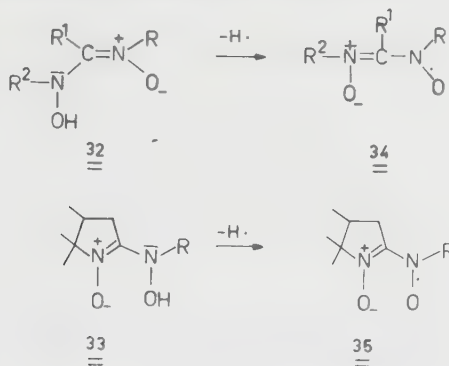
Tragen die Substituenten X weitere leicht absplaltbare Wasserstoffatome, so könnten beispielsweise die Nitrone 28 und 29 mit $\text{X} = \text{R}^2\text{-NH-}$ unter Verlust eines weiteren Wasserstoffatoms in die Aminyl-N-oxide 30 und 31 übergehen.

Die ESR-spektroskopischen Daten solcher Radikale lassen interessante Aussagen über die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die mesomeriefähige Azomethingruppierung zu, wie Untersuchungen von H.G. Aurich et al.^{9a-k)} an diesen Systemen gezeigt haben.



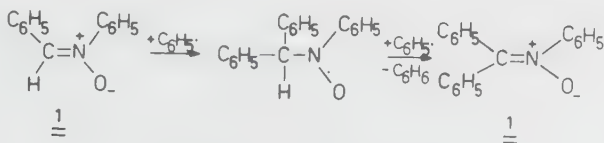
Handelt es sich beim Substituenten X um eine Hydroxylamino-Gruppierung, so sollten die bisher noch nicht beschriebenen N'-Hydroxy-amidin-N-oxide 32 und 33 in Gegenwart von Oxidationsmitteln gebildet werden, welche zu den bisher noch unbekannten acyclischen Amidinyl-N.N'-dioxiden 34 und 35 dehydriert werden

könnten. Von dieser Radikalklasse sind nur einige wenige cyclische Vertreter bekannt¹⁰⁾, die als ausgesprochen stabile paramagnetische Substanzen beschrieben worden sind.



Die Verwendung von Nitronen als Abfangreagenz für den Nachweis kurzlebiger Radikale unter Bildung der stabileren Aminyl-N-oxide ist unter dem Begriff "Spin-trapping" schon länger bekannt.^{11a,b)}

In einigen Fällen konnten auch schon Nitronen der Strukturen 26 und 27 durch Abfangen von Kohlenstoffradikalen erzeugt werden. So lassen sich z.B. Phenylradikale vom N-Benzyliden-anilin-N-oxid 1b unter Bildung eines Aminyl-N-oxidradikals abfangen, welches unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch überschüssige Phenylradikale in das N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxid 1f umgewandelt wird.^{12a,b)}



Formal läßt sich diese Reaktion als Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Phenylgruppe auffassen.

Während hier eindeutig von einem Radikalabfangmechanismus gesprochen werden darf, sollte es aber prinzipiell möglich sein, bei der Einwirkung von Nucleophilen auf Nitrone in Gegenwart von Oxidationsmitteln die Reaktionsfolgen



durchzuführen.

Dabei wird ebenfalls formal ein Wasserstoffatom substituiert, allerdings in einer gegenüber der Radikalabfangreaktion vollkommen anderen Art und Weise.

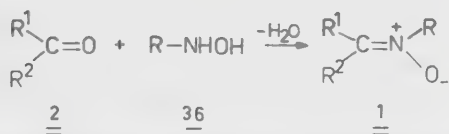
Für diese in diesem Zusammenhang neuartige Reaktion bietet sich die Bezeichnung "oxidative Kupplungsreaktion" an.

B Darstellung der Nitrone

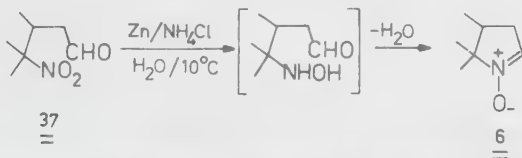
B 1 Allgemeine Darstellungsmöglichkeiten

Es sind eine ganze Reihe von Möglichkeiten zur Darstellung der Nitrone bekannt:

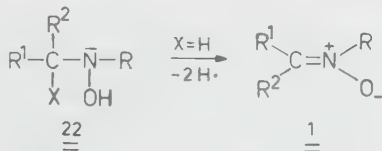
- a) Am einfachsten lassen sich die Nitrone 1 aus Aldehyden bzw. Ketonen 2 und N-substituierten primären Hydroxylaminen 36 in einer Kondensationsreaktion unter Wasserabspaltung erzeugen.⁸⁾



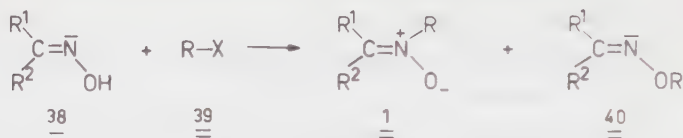
- b) Die Hydroxylaminofunktion wird hierbei oftmals durch Zinkstaubreduktion von Nitrogruppen in situ gebildet. Befinden sich die Carbonylfunktion und die Hydroxylaminogruppierung im selben Molekül, findet leicht eine intramolekulare Kondensation zu den cyclischen Nitronen statt.^{3c)}



- c) Tragen die α -Kohlenstoffatome von N,N-disubstituierten Hydroxylaminen noch wenigstens ein Wasserstoffatom, so sind sie leicht zu Nitronen oxidierbar.⁸⁾



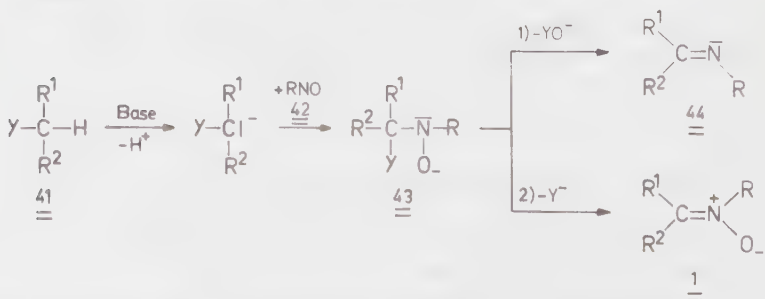
- d) Die Alkylierung von Oximen mit herkömmlichen Alkylierungsmitteln führt ebenfalls zur Bildung von Nitronen, welche oftmals durch die isomeren Oxim-O-äther verunreinigt sind.⁸⁾



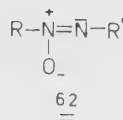
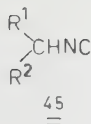
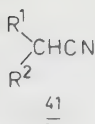
- e) Eine weitere wichtige Darstellungsmöglichkeit besteht in der Umsetzung von aromatischen Nitrosoverbindungen 42 mit aktivierten Methyl-, Methylen- oder Methylidengruppen.²⁾

Wesentlich für diese Reaktion ist die basenkatalysierte Addition des durch geeignete Substitution (z.B. $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5-$, $\text{Y}=\text{CN}^-$) aktivierten Reaktionspartners 41 an die Nitrosoverbindung 42 unter Bildung der Zwischenverbindung 43, welche auf zwei Wegen weiterreagieren kann:

- 1) Es findet Abspaltung des Anions YO^- statt, was zum Anil 44 führt, oder
- 2) unter Eliminierung des Anions Y^- wird das Nitron 1 gebildet.



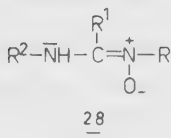
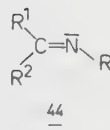
Bei der von H.G. Aurich gefundenen Darstellung der Nitrone der Strukturen 1 und 28 aus Diphenylacetonitril 41b bzw. α -Anilino-phenylacetonitrilderivaten 41f und substituierten aromatischen Nitrosobenzolen 42 in Gegenwart von Kalium-tert-butylat bzw.



a R¹ = C₆H₅
b C₆H₅
c HCO
d CH₃CO
e C₆H₅CO
f C₆H₅NH
g (4)-CH₃-C₆H₄NH
h C₆H₅NH
i C₆H₅NH

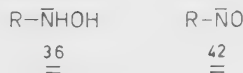
R² = H
C₆H₅
C₆H₅
C₆H₅
C₆H₅
C₆H₅
C₆H₅
C₆H₅
CH₃
iso-C₃H₇

a R = R' = C₆H₅
b R = R' = (3,5)(t-C₄H₉)₂C₆H₃
c R = C₆H₅ R' = (2)-OH-C₆H₄



a R = R¹ = C₆H₅ R² = H
b R = R¹ = R² = C₆H₅
c R¹ = R² = H R = t-C₄H₉
d R = R¹ = C₆H₅ R² = CN

a R = R¹ = C₆H₅ R² = C₆H₅
b C₆H₅ (4)-CH₃-C₆H₄
c R = (3,5)(t-C₄H₉)₂C₆H₃ C₆H₅
R¹ = iso-C₃H₇
d R = (3,5)(t-C₄H₉)₂C₆H₃ C₆H₅
R¹ = CH₃
e R = C₆H₅ C₆H₅
R¹ = CH₃
f R = t-C₄H₉ H
R¹ = C₆H₅
g R = t-C₄H₉ CH₃
R¹ = H



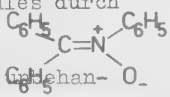
a R = t-C₄H₉
b C₆H₅
c (4)t-C₄H₉-C₆H₄
d (3,5)(t-C₄H₉)₂C₆H₃

Natriummethylat handelt es sich um einen Sonderfall dieser Reaktion.^{9a)} I N H A L T

Seite

- Diese Methode ist nur begrenzt anwendbar. Es stellt sich die Frage, ob der Anwendungsbereich durch die Verwendung der Base
1. Einführung 5
 2. n-Butyllithium erweitert werden kann. 6
 3. Endosperm-(Mehl-) Proteine des Weizens aus heutiger Sicht 7
 - B 2 Reaktionen von Nitrilen und Isonitrilen mit n-Butyllithium und Nitrosoverbindungen
 - 3.1 Klassische Einteilung der Weizenproteine nach Osborne 7
 - B 2.1 Reaktion von Diphenylacetonitril 41b mit n-Butyllithium
 - 3.2 Isolierung und Charakterisierung der Weizenproteine nach K. Hess sowie Rohrlisch et al.: Freies Protein (FP) und Freie Stärke (FS) 9
 - 3.3 Diphenylacetonitril 41b wurde unter Stickstoffatmosphäre in (THF) wasserlösliche Proteine des Weizenmehles 12
 - 3.3.1 Tetrahydrofuran mit einer äquimolaren Menge n-Butyllithium bei ca. -70°C (Eisethanol/Prockeneis) gerührt. 15

Es resultiert eine gelborangefarbene Reaktionslösung, zu der

 4. Physikalische Vorbereitung des Weizens 18
 - eine äquimolare Menge Nitrosobenzol 42b in THF langsam zuge-
 - 4.1 Prinzip der Konditionierungsverfahren 13
 - 4.1.1 tropft wird. Die intensive grüne Farbe des in THF gelösten Nitrosobenzols verschwindet bei der Zugabe sofort. Nach Beendigung der Konditionierung 20
 - des Zutropfens resultiert eine gelbbraune Lösung, aus der nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur ein nahezu farbloser Niederschlag abgesaugt werden konnte. Der isolierte Feststoff wurde
 - 5.1 Versuchsmaterial 22
 - mittels seines Schmelzpunktes und des IR-Spektrums als das N-(Diphenyl)-methyl-anilin-N-oxid 4f identifiziert. (Vergleichssubstanz) 25
 - 5.2.1 Ermittlung der Backqualität des Mehles durch Backversuche + n-BuLi + C₆H₅NO →  24
 - 5.2.2 Einfluß der Lagerung der Mehle aus C₄₂b 42b 28
 - deltem und solcher aus konditioniertem Weizen auf die Backqualität 28

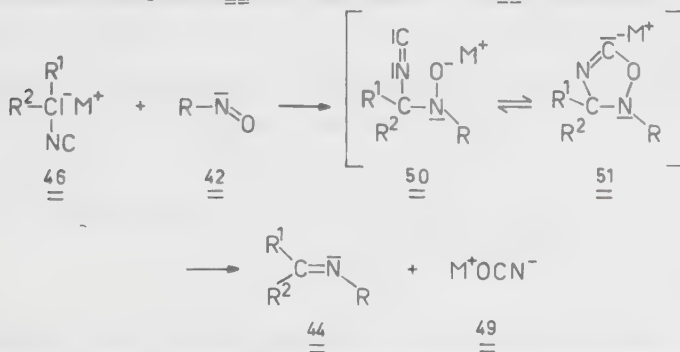
Mit Nitroso-tert-butan als elektrophiler Komponente konnten aus-

	<u>Seite</u>
5.2.3 Einfluß der Lagerung des Weizens auf die Backqualität des Mehles : Konditionierung des Weizens nach Lagerung	27
5.3 Veränderung der Löslichkeit der Stickstoffsubstanzen des Mehles durch Konditionierung des Weizens	30
5.4 Bestimmung von freien Aminosäuren in wäßrigen Mehlextrakten	34
5.5 Säulenchromatographische Trennung der wasserlöslichen Stickstoffsubstanzen auf Sephadex G-25	35
5.5.1 Refraktionierung des auf Sephadex G-25 vorfraktionierten "Gipfels I" auf Sephadex G-50	47
5.5.2 Aminosäurezusammensetzung der an Sephadex G-50 getrennten Fraktionen	51
5.5.3 Polyacrylamidgel (PAA)-Elektrophorese der an Sephadex G-50 getrennten Fraktionen	56
5.6 Veränderung des Stärkeproteins des Mehles durch die Konditionierung des Weizens	61
5.7 Aminosäurezusammensetzung des Stärkeproteins aus den Mehlen der Weizen "c" und "e"	62
6. Diskussion der Untersuchungsergebnisse	63
7. Experimenteller Teil	68
7.1 Konditionierung des Weizens und Vermahlung : Versuchsdurchführung	68
7.2 Backversuche mit gelagerten Mehlen und Mehlen aus gelagertem Weizen	71

Diese Substitutionsreaktion beginnt mit der nucleophilen Addition von 46 an die Carbonylgruppe. Das dabei gebildete Zwischenprodukt cyclisiert - vermutlich reversibel - zum metallierten Oxazolin 48, welches in Olefin und Metallisocyanat fragmentiert. Die Zwischenstufen 47 und 48 konnten in einigen Fällen abgefangen werden.^{14a,b)}

Die Carbonyladdition vollzieht sich in THF als Solvens bereits bei -70°C sehr rasch. Das gleiche gilt für die Cyclisierungsreaktion $\text{47} \rightleftharpoons \text{48}$, wenngleich das Gleichgewicht weit auf der linken Seite liegen dürfte. Die Isocyanatabspaltung verläuft ebenfalls bei tiefen Temperaturen, sofern sie zu einem besonders stabilen Olefin führt.^{14a)}

Mit Nitrosoverbindungen als carbonylanalogen Reaktionspartnern könnte eine sehr ähnliche Reaktion möglich sein, wobei unter Ausbildung der Zwischenprodukte 50 und 51 die Fragmentierung zum Metallisocyanat 49 und dem Azomethin 44 führen sollte.



Es könnte aber auch in analoger Weise wie bei der Reaktion der Nitrile zur Bildung von Nitronen kommen.

Um diese Frage zu prüfen, wurde die Reaktion von Diphenylacetonitril 45b mit n-Butyllithium und Nitrosobenzol unter äußerer Kühlung (ca. -70°C) und Stickstoffatmosphäre in THF durchgeführt.

Während der Zugabe des Nitrosobenzols färbte sich das Reaktionsgemisch dunkelgrün und hellte sich erst nach Beendigung der Zugabe langsam auf. Nach längerem Rühren des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur resultierte eine braungelbe Lösung, aus der ein sehr geringer Niederschlag ausgefallen war. Das Filtrat wurde am Rotavapor zur Trockne eingengt, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Aus der ätherischen Phase konnte als Hauptprodukt das N-(Diphenyl)-methylen-anilin 44b isoliert werden.

Als Nebenprodukt entsteht hier aber auch das N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxid 4f, welches dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden konnte.

Einen ähnlichen Verlauf nimmt diese Reaktion, wenn der Versuch unternommen wird, die Zwischenprodukte 50 und 51 durch Protonierung abzufangen.

Die Wiederholung dieses Versuches unter den gleichen Reaktionsbedingungen ergab nach dem Neutralisieren des Reaktionsgemisches durch Zugabe einer äquivalenten Menge Eisessig bei tiefer Temperatur und nach Erwärmen auf Zimmertemperatur einen Niederschlag, welcher nach dem Umkristallisieren als eine Mischung aus 4f und 44b identifiziert werden konnte. Hier war das Azomethin allerdings in geringerer Ausbeute entstanden.

B 2.3 Reaktionen von Phenylacetoisonitril 45a und Phenylacetonitril 41a mit n-Butyllithium und Nitrosobenzol 42b

Es erhebt sich die Frage nach einer Erweiterung des Anwendungsbereiches der bisher durchgeführten Reaktionen auf weitere homologe Glieder in der Nitril- und Isonitrilreihe.

Am Beispiel des Phenylacetonitrils 41a soll untersucht werden, ob unter den schon beschriebenen Reaktionsbedingungen (B 2.1) analoge Produkte isoliert werden können.

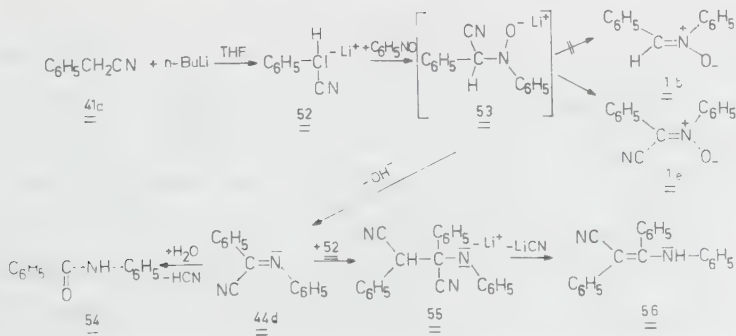
Als Endprodukte der Reaktion des Phenylacetonitrils 41a mit dem Nitrosobenzol 42b konnten neben 3-Anilino-2.3-diphenylacrylnitril 56 geringe Mengen Benzanilid 54 nachgewiesen werden.

Dieselben Verbindungen wurden von H.G. Aurich^{9a)} bei der Umsetzung von Phenylacetonitril und Nitrosobenzol in Gegenwart von Kalium-tert-butylat in tert-Butanol isoliert.

Daneben konnte das α -Phenylimino-phenylacetonitril 44d bei sehr kurzer Reaktionsdauer erhalten werden.

Aus den aufgefundenen Produkten wird geschlossen, daß auch bei Durchführung dieser Umsetzung mit n-Butyllithium derselbe Mechanismus wirksam ist, der von H.G. Aurich postuliert wurde.^{9a)}

Danach reagiert die metallierte Verbindung 52 in einem Additionsschritt mit der Nitrosoverbindung zum Zwischenprodukt 53, aus dem durch Umprotonierung und anschließender Abspaltung eines Hydroxidions die Verbindung 44d gebildet werden kann, welche nach kurzer Reaktionszeit nachweisbar ist.



Die Umwandlung des Zwischenproduktes unter Dehydrierung mit überschüssigem Nitrosobenzol zum N-(1-Cyanobenzyliden)anilin-

N-oxid 1e, welches bei der Umsetzung der Komponenten 41a und 42b in wäßriger-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Alkali beobachtet werden konnte,¹⁵⁾ wird hier nicht nachgewiesen.

Benzanilid 54 entsteht wahrscheinlich erst beim Aufarbeiten durch Hydrolyse der Verbindung 44d.

Obwohl unter denselben Bedingungen aus dem Diphenylacetonitril 41b das Nitron 1f gebildet wurde, konnte die analoge Verbindung 1b hier nicht isoliert werden.

Es ist bekannt, daß sich C.N-Diarylnitrone mit Kaliumcyanid in alkoholischer Lösung in α -Arylimino-arylacetonitrile und deren Folgeprodukte (s. S. 10) umsetzen.¹⁶⁾ Trotzdem wird es zur Sicherheit gebieten, daß im Verlauf der hier beschriebenen Reaktionen das N-Benzyliden-anilin-N-oxid 1g intermediär auftritt.¹⁷⁾

Im Unterschied zum Phenylacetonitril 41a führte die Umsetzung des Isopropylacetonitrils 45a mit n -Butyllithium und Nitrobenzol nicht zu den erwarteten Verbindungen, dem N-Benzyliden-anilin 54 und/oder dem N-Benzyliden-anilin-N-oxid 1g.

Es konnten ausschließlich die Ausgangsprodukte aus dem Reaktionsgemisch, das Isonitril als metallierte Verbindung, zurückgewonnen werden.

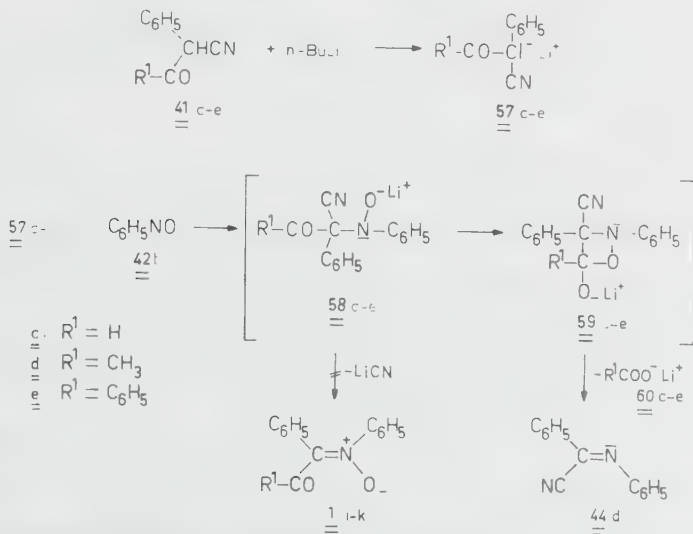
Die bisherigen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Darstellung der Nitrone aus Nitrilen und die Bildung der Azomethine aus Isonitrilen nur im Falle der Diarylverbindungen 41b und 45b erfolgreich verläuft. Schon bei Substitution eines Arylrestes durch ein Wasserstoffatom 41a und 45a nimmt die Reaktion nicht den gewünschten Verlauf. Im folgenden soll untersucht werden, ob der Ersatz eines Phenylrestes durch eine elektronenziehende Gruppe im Nitril zum Erfolg führt.

B 3.0 Umsetzungen von α -Ketonitrilen mit n-Butyllithium und Nitrosobenzol

Die Umsetzungen der α -Ketonitrile 41c - 41e mit n-Butyllithium und Nitrosobenzol wurden in THF bei ca. -70°C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur waren aus den Reaktionsgemischen hellgelbe wasserlösliche Niederschläge ausgefallen, bei denen es sich um die Lithiumsalze der Nitrile 57c - 57e handelte.

In allen drei untersuchten Fällen konnte aus den Filtraten ein identischer Feststoff isoliert werden. Er konnte als α -Phenylimino-phenylacetonitril 44d identifiziert werden.

Statt des erwarteten Austrittes des Cyanidions aus den Zwischenverbindungen 58c - 58e unter Bildung der Ketonitrone der Struktur 1i - 1k, muß hier eine andere Stabilisierung der Zwischenstufen 58c - 58e angenommen werden.



Im Falle des α -Ketonitrils 41d konnte nach dem Ansäuern Essigsäure gaschromatographisch nachgewiesen werden. Aus der Reaktion mit dem Nitril 41e wurde das Lithiumsalz der Benzoesäure isoliert. Die Bildung der Salze der entsprechenden Carbonsäuren 60c - 60e ist über die Fragmentierung der intermediär gebildeten Vier-
ringe 59c - 59e denkbar.

Dieser Reaktionsverlauf, der ebenfalls nicht zu den gewünschten Nitronen 1i - 1k, sondern zum α -Phenyl-imino-phenylacetonitril 44d geführt hat, läßt vermuten, daß die Nitronbildung aus den Nitrilen der allgemeinen Struktur 41 stark von der Leichtigkeit der Abspaltung der Abgangsgruppe her beeinflußt wird. Solange das Cyanidion die einzig denkbare Alternative darstellt, wird zumindest im Falle des Nitrils 41b die Bildung der Nitrone beobachtet. Bei Substitution der einen Phenylgruppe durch Ketogruppierungen 41c - 41e tritt die Cyanidabspaltung in Konkurrenz mit dem Austritt der besonders energiearmen Säureanionen 60c - 60e, die sich über den postulierten Vierring 59 zusammen mit dem Sauerstoffatom der Nitrosoverbindung ausbilden können. Dies führt hier zur Bildung des Azomethins 44d.

Die primäre Bildung dieser Verbindung muß auch im Falle des Nitrils 41a angenommen werden. Die Reaktion mit weiterer metallierter Verbindung 52 führt hier allerdings zum stabileren Endprodukt 56. Daraus kann geschlossen werden, daß die Nucleophilie der metallierten Verbindungen 57c - 57e zur Addition an die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung des α -Phenylimino-phenylacetonitrils 44d nicht ausreichend ist.

Die unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Umsetzungen mit dem Diphenylacetonitril 45b ergaben das erwartete Azomethin 44b, welches sich aus den Zwischenprodukten 50 bzw. 51 un-

ter Abspaltung des Isocyanations 49 gebildet hatte.

Die hierbei in untergeordnetem Maße beobachtete Bildung des Nitrons 1f zeigt, daß die Abspaltung des Cyanidions aus den postulierten Zwischenverbindungen 50 bzw. 51 nicht vollständig unterbunden werden kann.

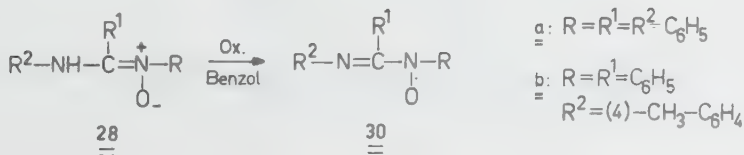
Die bisherigen experimentellen Ergebnisse ermutigen dazu, die Darstellung von Amidin-N-oxiden der Struktur 28 durch Umsetzung von α -Arylamino-arylacetonitrilen mit Nitroverbindungen und n-Butyllithium zu versuchen.

B 4.0 Reaktion von α -Anilino-phenyl-acetonitril 41f und α -(4-Toluidino)-phenyl-acetonitril 41g mit n-Butyllithium und Nitrosobenzol 42b

Die Umsetzungen wurden in der üblichen Art und Weise in THF durchgeführt, was nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur zum Ausfall der erwarteten Nitrone der allgemeinen Struktur 28 aus dem Reaktionsgemisch führte, wie der Vergleich der spektroskopischen Daten mit den schon bekannten Verbindungen^{9a)} 28a und 28b ergab.

Bekanntlich können diese Nitrone durch Oxidation mit PbO₂ oder K₃[Fe(CN)₆]/2-n-NaOH in die relativ stabilen Amidinyl-N-oxide der Struktur 30 überführt werden.

Dabei konnten aus den Nitronen 28a und 28b die bekannten Radikale 30a und 30b mit nahezu identischen Kopplungskonstanten erzeugt werden: $a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 9.8$ Gauss, $a_{\text{N}}^{\text{N}} = 0.90$ G, $a_{\text{o,p-H}}^{\text{H}} = 2.6$ G und $a_{\text{m-H}}^{\text{H}} = 0.90$ G.^{9g)}



B 4.1 Reaktion von α -Anilino-propionitril 41h mit n-Butyllithium
und Nitrosobenzol 42b

Die erfolgreich verlaufene Reaktion mit den α -Anilinoacetonitrilen 41f und 41g ließ erwarten, daß die bis dato noch unbekannten C-Alkyl-C-Anilino-nitrone in der gleichen Weise aus den α -Anilino-alkylnitrilen darstellbar wären.^{9a)}

Aus dem Reaktionsgemisch des α -Anilino-propionitrils 41h und des Nitrosobenzols 42b ließen sich dünnenschichtchromatographisch die Ausgangsverbindungen in großer Ausbeute zurückgewinnen.

Der Rückstand, der mit wäßriger FeCl_3 -Lösung eine Grünfärbung ergab, was auf das Vorhandensein einer Amidin-N-oxidgruppierung hinweist, konnte mit PbO_2 in Benzol zu einem Radikal oxidiert werden, dessen sehr linienreiches ESR-Signal (Abb. 1) nicht mit demjenigen des zu erwartenden N.N'-Diphenyl-acetamidinyl-N-oxidradikals 61, welches inzwischen auf einem anderen Wege dargestellt werden konnte⁹ⁱ⁾, identisch war.

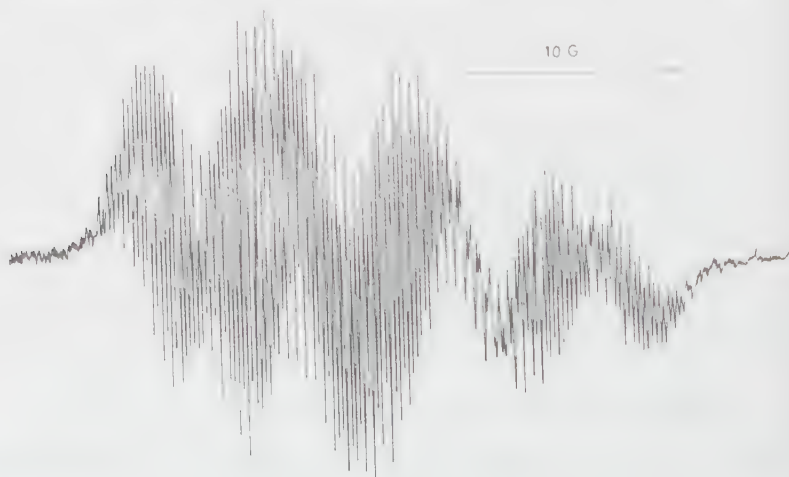


Abbildung 1 ESR-Spektrum von 63e in Benzol

B 4.2 Reaktion von α -Anilino-propionitril 41h mit n-Butyllithium und 3.5-Di-tert-butyl-nitrosobenzol 42d

Um die Interpretation des ESR-Spektrums der nach der Umsetzung von α -Anilino-propionitril 41h mit n-Butyllithium und Nitrosobenzol 42b erhaltenen, und mit PbO_2 oxidierten Verbindung, zu ermöglichen, wurde die Reaktion mit dem 3.5-Di-tert-butyl-nitrosobenzol 42d durchgeführt.

Aus dem Reaktionsgemisch konnten neben der Ausgangsverbindung 41h große Mengen Bis-(3.5-di-tert-butyl)-azoxybenzol 62b isoliert werden.

Der Rückstand, der eine positive $FeCl_3$ -Reaktion ergab, wurde über eine Aluminiumoxidsäule chromatographiert. Hierbei konnte eine Reihe viskoser Öle in geringen Mengen gewonnen werden.

Die Oxidation der letzten Säulenfraktion mit PbO_2 in Benzol ergab das in der Abbildung 2 wiedergegebene ESR-Spektrum.

Wie die Rekonstruktion (Abb. 2) zeigt, kann das Aufspaltungsmuster des abgebildeten ESR-Signals mit den in der Tabelle 1 unter 63d wiedergegebenen Kopplungskonstanten befriedigend rekonstruiert werden.

R	R'/R''	a_{NO}^N	a_N^N	$a_{5,7}^H$	$a_{4,6}^H$	a_R^H	$a_{R'R''}^H$
<u>63a</u> C_6H_5	CH_3	7.25	3.36	1.34	0.55	1.34(3H) 0.66(2H)	---- ⁹ⁱ
<u>63b</u> $C_6H_5-(4)-t-C_4H_9$	CH_3	7.25	3.42	1.40	0.48	1.35(2H) 0.61(2H)	---- ⁹ⁱ
<u>63c</u> $C_6H_5-(3.5)-(t-C_4H_9)_2$	CH_3	7.20	3.40	1.30	0.65	1.30(3H)	----
<u>63d</u> $C_6H_5-(3.5)-(t-C_4H_9)_2$	H	7.20	3.60	1.40(1H) 1.20(1H)	0.25	1.20(3H)	1.00(1H) 0.25(1H)
<u>63e</u> C_6H_5	H	nicht interpretiert					

Tabelle 1 Kopplungskonstanten der Radikale 63a - 63e in Gauss

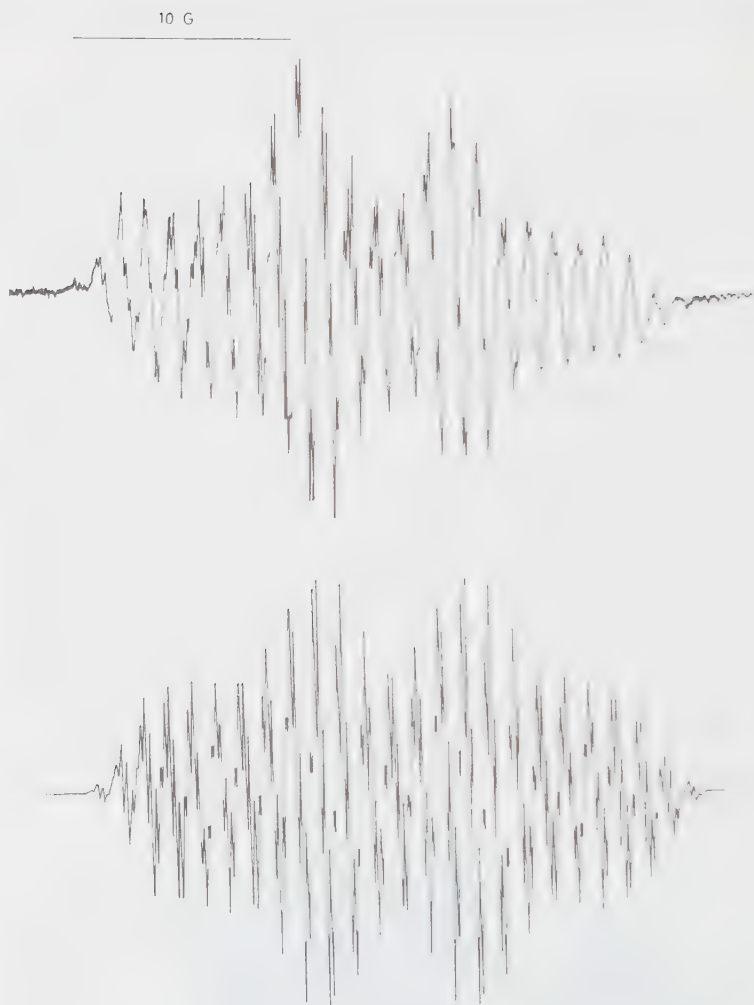
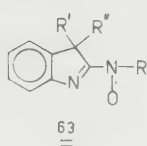


Abbildung 2 ESR-Spektrum von $\underline{63d}$ in Benzol,
darunter die Rekonstruktion

Kopplungskonstanten mit $a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 7.20 \text{ G}$ und $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}} = 3.60 \text{ G}$ sind bisher nur in den von W. Weiss dargestellten Aminyloxiden des Typs 63 beobachtet worden.⁹ⁱ⁾

In Analogie hierzu wird dem Radikal, dessen ESR-Spektrum in der Abbildung 2 wiedergegeben ist, die Struktur 63d zugeordnet.



a.	$R' = R^a = \text{CH}_3$	$R = \text{C}_6\text{H}_5$
b.	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_4-(4)-t-\text{C}_4\text{H}_9$
c.	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_3-(3,5)(t-\text{C}_4\text{H}_9)_2$
d.	H	$\text{C}_6\text{H}_3-(3,5)(t-\text{C}_4\text{H}_9)_2$
e.	H	C_6H_5

In den von W. Weiss dargestellten Radikalen 63a und 63b wurden fünf annähernd gleichgroß koppelnde Protonen mit $a^{\text{H}} \sim 1.35 \text{ G}$ gefunden.

Das Aufspaltungsmuster des ESR-Spektrums vom Radikal 63d konnte mit den Protonenkopplungskonstanten $a^{\text{H}} = 1.20 \text{ G}$ (4H), $a^{\text{H}} = 1.40 \text{ G}$ (1H), $a^{\text{H}} = 1.00 \text{ G}$ (1H) und $a^{\text{H}} = 0.25 \text{ G}$ (3H) gut rekonstruiert werden. Die Kopplungskonstanten ≥ 1 Gauss müssen offensichtlich den drei ortho-Protonen des Phenylkerns, den Protonen in der 5- und 7-Stellung, sowie einem Proton in der 3-Stellung zugeordnet werden. Es erscheint sinnvoll, eine Zuordnung wie sie in der Tabelle 1 getroffen worden ist, anzunehmen.

Für die Lage des Kohlenstoffatoms in der 3-Position des Radikals 63d muß infolge der unterschiedlich koppelnden Protonen angenommen werden, daß es aus der Ringebene herausragt. Den daran gebundenen Wasserstoffatomen kommt somit ein partieller äquatorialer bzw. axialer Charakter zu.

Eine dieser C-H-Bindungen wird eine zum p-Orbital des Stickstoffatoms der Aminyloxidgruppe günstigere Position einnehmen. In dieser Lage kann durch Hyperkonjugation eine etwas höhere Spindichte an diesen Wasserstoffkern gelangen, was zu einer größeren

Kopplungskonstanten führen sollte.

Die für die in der 3-Position des Radikals 63d befindlichen Wasserstoffatome gefundenen Kopplungskonstanten von $a^H = 1.00$ G und $a^H = 0.25$ G sind vernünftig.

In Analogie sollte also dem Radikal, das bei der Umsetzung mit Nitrosobenzol 42b erhalten worden ist, die Struktur 63e zuzuordnen sein, obwohl das ESR-Spektrum nicht vollständig zu analysieren ist.

B 4.3 Reaktion von α -Anilino-isobutyronitril 41i mit *n*-Butyllithium und 3.5-Di-tert-butyl-nitrosobenzol 42d

Um die Struktur der Radikale 63d und 63e weiter abzusichern, wurde statt des Nitrils 41h das α -Anilino-isobutyronitril 41i zusammen mit der Nitrosoverbindung 42d umgesetzt.

Es konnten wiederum neben großen Mengen an Bis-(3,5-di-tert-butyl)-azoxybenzol 42b und dem eingesetzten Nitril 41i chemisch-logographisch nur geringe Mengen viskoser Öle erhalten werden. Sie wurden in Benzol aufgenommen und nach Oxidation mit PbO_2 ESR-spektroskopisch untersucht.

Eine dieser Fraktionen ergab nach der Oxidation das in der Abbildung 3 wiedergegebene ESR-Spektrum, das als das Signal eines offenkettigen Aminyl-N-oxids der Struktur 24a angesehen werden kann.

Es konnte mit den Werten $a_{NO}^N = 11.2$ G, $a_{Amin}^N = 0.4$ G, $a_{O,p-H}^H = 2.48$ (3H) und $a^H = 0.30$ G (1H) befriedigend rekonstruiert werden.

Die große Stickstoffkopplungskonstante spricht zusammen mit den Kopplungskonstanten von über 2 Gauss für die ortho- und para-rotonen des Phenylkerns für ein offenkettiges Aryl-alkyl-ami-

nyl-N-oxid. Die geringe Linienbreite von weniger als 0.1 Gauss erlaubt die Auflösung des nur sehr schwach mitkoppelnden Aminostickstoffkerns von 0.4 Gauss.

Die außerdem noch vorhandene kleine Protonenkopplung von 0.3 Gauss kann dem C-H-Proton der Isopropylgruppe zugeordnet werden.

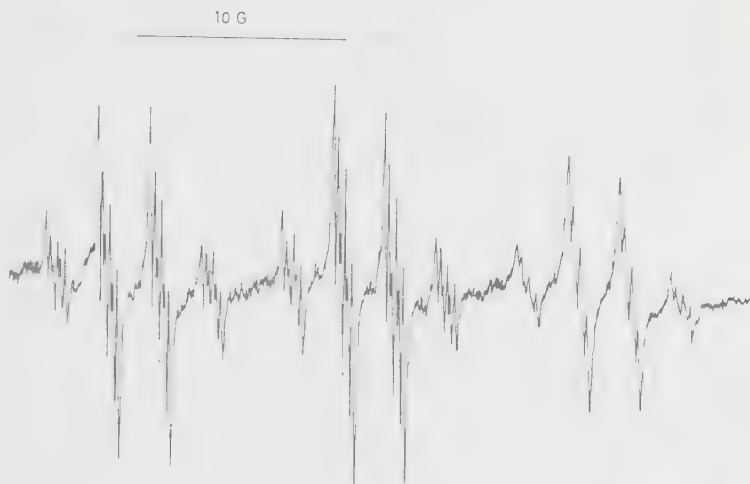
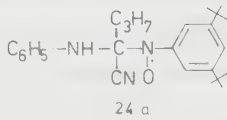


Abbildung 3 ESR-Spektrum von 24a in Benzol

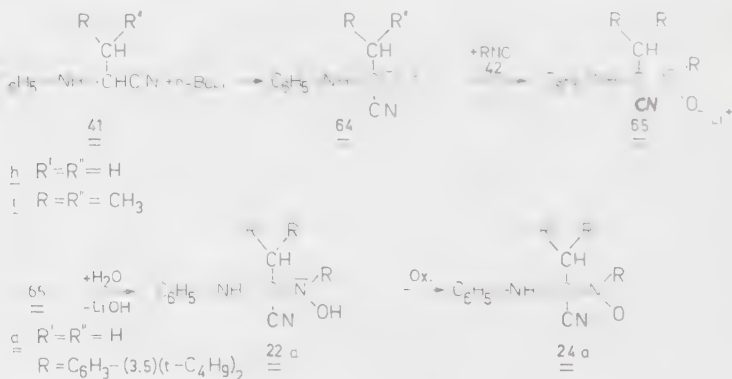
Der Rückstand der Säulenfraktion, der sich mit Methanol eluieren ließ, konnte in Benzol mit PbO_2 zu einem Radikal der Struktur 63 oxidiert werden. Die Größe und Zahl der Kopplungskonstanten, sowie das Aufspaltungsmuster sind vereinbar mit der Struktur des entsprechend substituierten 3.3-Dimethyl-3H-indolyl-(2)-aminyl-N-oxids 63c. In der Tabelle 1 sind die ESR-Werte aufgeführt.

B 4.4 Diskussion der Ergebnisse

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei der Reaktion von α -Arylamidonitrilen 41f und 41g mit aromatischen Nitrosoverbindungen in Gegenwart von *n*-Butyllithium die erwarteten Amidin-N-oxide 28a und 28b gebildet worden sind.

Nitrile mit aliphatischen Resten reagieren unter diesen Bedingungen nicht zu den gewünschten C-Alkyl-amidin-N-oxiden.

In Analogie zu den bisherigen Umsetzungen von Nitrilen mit *n*-Butyllithium wird auch in Falle der Nitrile 41i und 41j die Bildung der metallierten Verbindungen 64 angenommen, welche mit dem eingesetzten Nitrosobenzol 42 umgekehrt teilweise die Additionsverbindungen 65 bilden sollten.

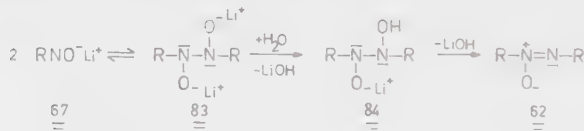


Das Auftreten des Radikals 24a bedeutet, daß ein Teil der Reaktionsprodukte über die Zwischenstufe 65 gebildet werden müssen. Ein großer Teil der Zwischenverbindung 65 scheint jedoch unter Abspaltung von Lithiumcyanid in die Amidin-N-oxide 28c, 28d und 28e überzugehen. Obwohl diese Nitrone selbst nicht nachweisbar sind, kann auf ihre intermediäre Bildung aus dem Auftreten der Radikale 63c - 63e geschlossen werden.

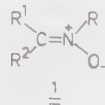
bzw. Nitrosobenzolanionradikale zu den Amidin-N-oxiden 71 dehydriert werden können.

Daraus sind die ESR-spektroskopisch identifizierten Radikale 63c - 63e durch Oxidation leicht zugänglich.

Das außerdem gebildete Nitrosobenzolanionradikal 65 kann im weiteren Reaktionsverlauf dimerisieren und nach Protonierung und Abspaltung eines Hydroxidions Azoxybenzol bilden.²³⁾



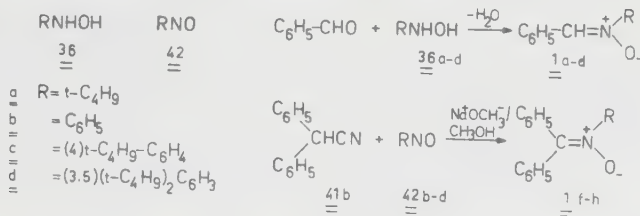
B 5.0 Darstellung der N-Benzyliden-tert-butylamin- bzw. der N-Benzyliden-anilin-N-oxide 1a - 1d und der N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxide 1f - 1h



	R	R ¹	R ²
<u>1a</u>	t-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅
<u>1b</u>	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
<u>1c</u>	(4)-t-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅
<u>1d</u>	(3.5)-(t-C ₄ H ₉) ₂ -C ₆ H ₃	H	C ₆ H ₅
<u>1e</u>	C ₆ H ₅	CN	C ₆ H ₅
<u>1f</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
<u>1g</u>	(4)-t-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
<u>1h</u>	(3.5)-(t-C ₄ H ₉) ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
<u>1i</u>	t-C ₄ H ₉	H	H

Tabelle 2

Die N-Benzyliden-amin-N-oxide 1a - 1d wurden durch Kondensation von Benzaldehyd und den entsprechend substituierten aliphatischen und aromatischen primären Hydroxylaminen 36a - 36d nach einer Vorschrift von E. Bamberger dargestellt.¹⁸⁾

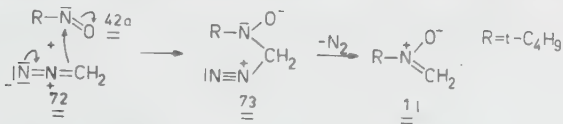


Die N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxide 1f - 1h konnten durch die Umsetzung von Diphenylacetonitril 41b mit den entsprechend substituierten aromatischen Nitrosoverbindungen 42b - 42d in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol nach einer Vorschrift von H.G. Aurich gewonnen werden.^{9a)}

B 5.1 Darstellung des N-Methylen-N-tert-butylamin-N-oxids 1l

Die Darstellung des N-Methylen-N-tert-butylamin-N-oxids 1l erfolgte in Analogie zu einer Methode von Baldwin et al.²⁸⁾

Dabei wird monomeres tert-Nitrosobutan 42a in Aether mit einem Ueberschuß an ätherischer Diazomethanlösung 72 versetzt und einige Tage im Dunkeln unter Stickstoff stehen gelassen.



Die Reaktion des Diazomethans 72 mit Nitrosoverbindungen kann entweder als ein elektrophiler Angriff eines Carbens oder als

nucleophiler Angriff des Diazomethans selber am Nitrosostickstoffatom aufgefaßt werden.²⁹⁾

Die Beobachtungen von Staudinger³⁰⁾, daß Elektronendonatoren in der para-Position des Nitrosobenzols die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen, weist mehr in Richtung des nucleophilen Angriffs des Diazomethans an der Nitrosoverbindung hin, da solche Substituenten logischerweise die Elektrophilie der Nitrosogruppierung vermindern.

Der Verlust eines Moleküls Stickstoff aus der Zwischenverbindung 73 führt zum Nitron 11.

Die Verbindung 11 stellt ein hochsiedendes, viskoses Öl dar, daß nur unter Sauerstoffabschluß im Tiefkühlfach einige Zeit haltbar ist.

Das IR-Spektrum zeigt nur wenige Absorptionsbanden (Abb. 4).

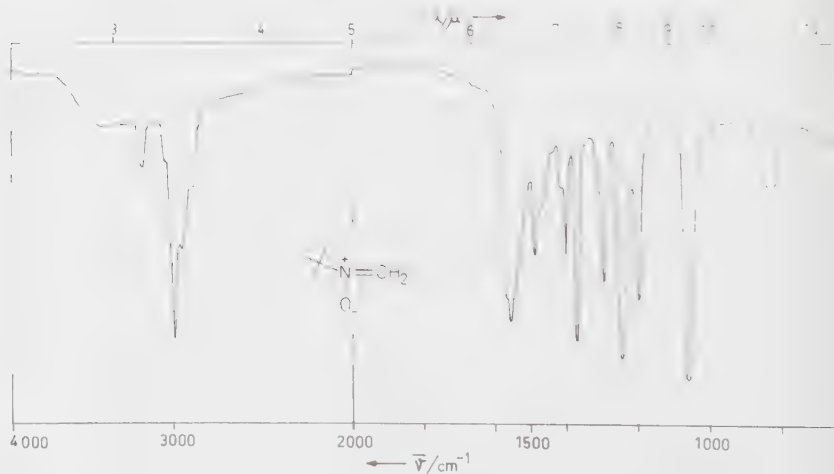


Abbildung 4 IR-Spektrum der Verbindung 11

Die intensive Bande bei 1240 cm^{-1} kann der N^+-O^- - Streckschwingung zugeordnet werden.²⁾ Der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungsvalenzschwingung kann die Absorptionsbande bei 1550 cm^{-1} , die hier zu relativ niedrigen Wellenzahlen verschoben ist, zugewiesen werden.^{2,31)}

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 5) besteht aus zwei Signalen, einem Singulett bei $\delta = 1.53\text{ ppm}$ für die neun tert-Butylprotonen, und einem Quartett für die beiden nicht äquivalenten Methylenprotonen bei $\delta = 6.3\text{ ppm}$ im Intensitätsverhältnis 9:2.

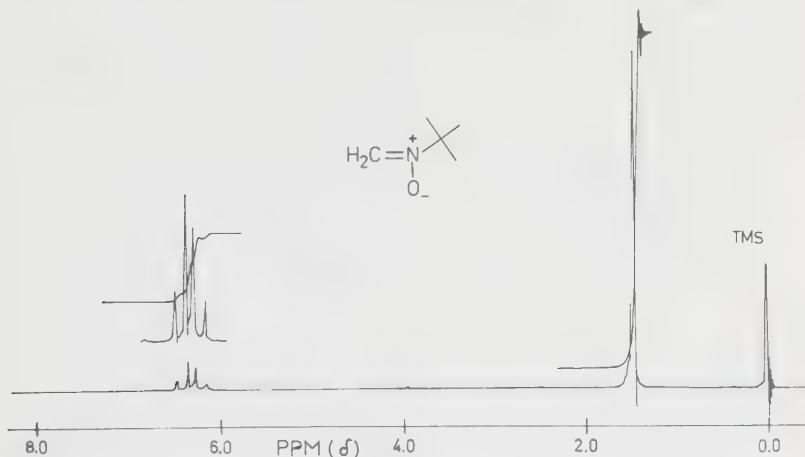


Abbildung 5 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 11 in CCl_4

Der Wert der geminalen Kopplungskonstante I_{AB} für die beiden Methylenprotonen wurde nach der Gleichung $I_{AB} = \nu_2 - \nu_1 = \nu_4 - \nu_3$, mit $\nu_1 = 367\text{ Hz}$, $\nu_2 = 375\text{ Hz}$, $\nu_3 = 379\text{ Hz}$ und $\nu_4 = 387\text{ Hz}$ bestimmt und beträgt $I_{AB} = 7\text{ Hz}$.

Die relativen Intensitäten der Quartettaufspaltung dieses AB-Systems²⁸⁾ errechnen sich nach der Gleichung:

$$I_2:I_1 = I_3:I_4 = (\nu_4 - \nu_1) : (\nu_3 - \nu_2) = 5 : 1.$$

Die chemischen Verschiebungen beider Protonen errechnen sich aus der Beziehung $\sigma_A - \sigma_B = (\nu_4 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2)$ und betragen $\sigma_A = 382.48$ Hz und $\sigma_B = 373.52$ Hz.³²⁾

In Lösung ist dieses Nitron oxidationsempfindlich. Nach längerem Stehen einer benzolischen Nitronlösung an der Luft konnte ein in langen feinen Nadeln kristallisierender Feststoff isoliert werden, dessen IR-Spektrum (Abb. 6) infolge höherer Symmetrie noch weniger Absorptionsbanden als das Nitron 11 zeigt.

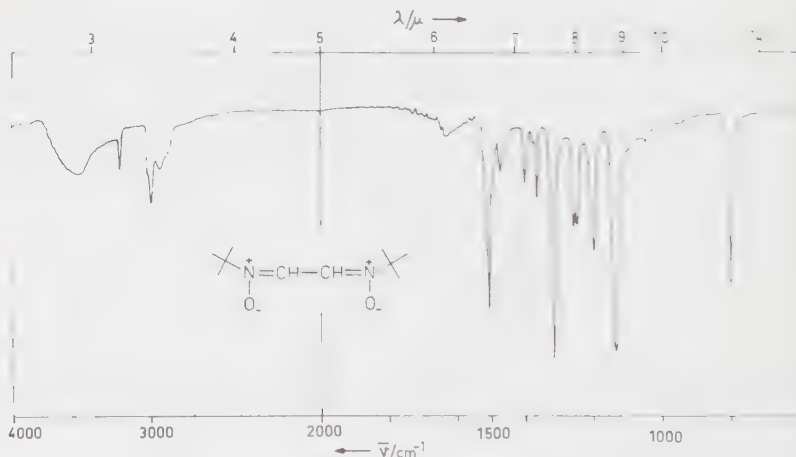
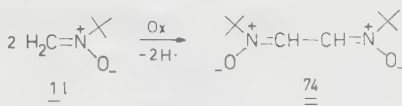


Abbildung 6 IR-Spektrum der Verbindung 74 in KBr

Die Valenzschwingungsabsorptionsbanden liegen mit 1505 cm^{-1} für die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung und mit 1130 cm^{-1} für die $\text{N}-\text{O}^+-\text{O}^-$ Bindung deutlich niedriger als im Ausgangsnitron. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt hier in CCl_4 (Standard TMS) zwei Singuletts im Verhältnis 9:1 an. Das intensive Signal bei $\delta = 1.51$ ppm wird durch die tert-Butylprotonen, das schwächere bei $\delta = 75$ ppm durch die zur Nitrongruppe α -ständigen Methylenprotonen

nen hervorgerufen.

Auf Grund dieser Beobachtungen muß der Verbindung 74 die Struktur des Aethandiyliden-bis-tert-butylamin-N-oxid zuerkannt werden. Das Massenspektrum (Massenpeak $M^+ = 200$ m/e) und die CHN-Analyse sind mit dieser Struktur vereinbar.



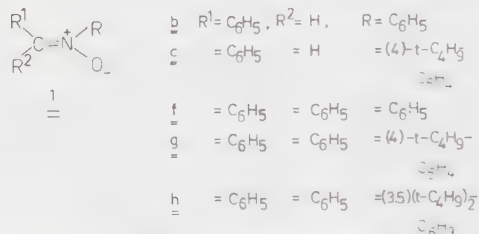
Von den aromatischen N-Methylen-anilin-N-oxiden ist die Dimerisierungsreaktion unter oxidativen Bedingungen seit langem bekannt.²⁸⁾ Bei ihrer versuchten Darstellung aus Arylhydroxylaminen und Formaldehyd wurden ausschließlich die Glyoxal-bis-arylnitro-ne spontan gebildet.^{33,34)} Dieser Dimerisierungsreaktion kommt die Ausbildung des besonders energiearmen, ausgedehnten konjugierten π -Elektronensystems der Aethandiyliden-bis-anilin-N-oxide zugute.²⁸⁾

C Reaktionen von Nitronen der Strukturen 1 und 6 mit Nucleophilen

Die in den Kapiteln B 4.1 - B 4.4 ausführlich geschilderten Schwierigkeiten, die sich beim Versuch der Darstellung der α -Anilino- α -alkyl-nitronen aus den α -Anilino-alkyl-nitrilen 41h und 41i und aromatischen Nitrosoverbindungen in Gegenwart von n-Butyllithium ergaben, waren der Anlaß, das Verhalten von Nitronen gegenüber Basen bzw. Nucleophilen näher zu untersuchen.

C 1.0 Einwirkung von Kalium-tert-butylat auf die Nitrone 1
in Dimethylsulfoxid (DMSO) oder tert-Butylalkohol (tert-BuOH) als Lösungsmittel in Gegenwart von Luftsauerstoff
- ESR-spektroskopische Untersuchungen -

Es wurden ca. 5×10^{-3} molare Lösungen der Nitrone 1 in DMSO bzw. tert-BuOH bereitet und im Reagenzglas mit einem Ueberschuß an Kalium-tert-butylat kräftig geschüttelt. Aus den sich sofort rot färbenden Reaktionsgemischen wurden Proben entnommen, welche nach der üblichen Entgasung ESR-spektroskopisch vermessen wurden.



In allen untersuchten Proben konnten einheitliche ESR-Spektren erhalten werden. Sie waren identisch mit jenen ESR-Spektren, welche gemessen wurden, wenn entsprechend substituierte Nitrobenzole, Phenylhydroxylamine und in einigen Fällen auch Nitrosobenzole unter denselben Reaktionsbedingungen umgesetzt wurden. Die ESR-Daten sind in der Tabelle 3 wiedergegeben.

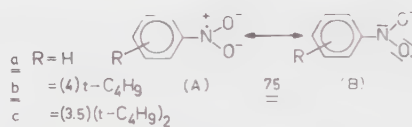
Wie der Vergleich der Kopplungskonstanten und der Aufspaltungsmuster mit einigen schon bekannten Nitrobenzolanionradikalen 75 zeigt¹⁹⁻²², ist diese Radikalspezies auch während der Reaktion der Nitrone 1b, 1c und 1f - 1h mit Kalium-tert-butylat entstanden.

Der Anstieg der Stickstoffkopplungskonstanten $a_{\text{NO}_2}^{\text{N}}$ in dipolaren

Ausgangsverb.	Lösungsm.	$a_{\text{NO}^-}^{\text{N}}$	$a_{\text{O-H}}^{\text{H}}$	$a_{\text{p-H}}^{\text{H}}$	$a_{\text{m-H}}^{\text{H}}$	
<u>75a</u> Nitron <u>1b</u>	DMSO	9.95	3.40	4.00	1.10	
	t-BuOH	12.95	3.45	3.50	1.15	
	Nitron <u>1f</u>	DMSO	9.90	3.30	3.90	1.10
	t-BuOH	12.80	3.50	3.50	1.20	
	C ₆ H ₅ NHOH <u>36b</u>	DMSO	9.90	3.35	4.00	1.05
	t-BuOH	12.70	3.45	3.45	1.15	
	C ₂ H ₅ OH	13.65	3.35	3.60	1.15 ²⁰⁾	
	C ₆ H ₅ NO <u>42b</u>	DMSO/t-BuOH (4:1)	10.21	3.34	3.84	1.07 ¹⁹⁾
	H ₂ O/Aceton	13.65	3.35	3.60	1.55 ²⁰⁾	
	C ₆ H ₅ NO ₂	DMSO	9.95	3.35	4.00	1.10
	Acetonitril	10.32	3.39	3.97	1.09 ²¹⁾	
	H ₂ O/C ₂ H ₅ OH	13.65	3.35	3.60	1.15 ²²⁾	
<u>75b</u> Nitron <u>1c</u>	DMSO	10.25	3.40	----	1.10	
	t-BuOH	13.20	3.30	----	1.10	
	Nitron <u>1g</u>	DMSO	10.25	3.35	----	1.10
	t-BuOH	12.95	3.35	----	1.15	
	(4)-t-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -NHOH <u>36c</u>	DMSO	10.25	3.35	----	1.10
	t-BuOH	12.95	3.35	----	1.15	
	(4)-t-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -NO <u>42c</u>	DMSO	10.30	3.30	----	1.15
	(4)-t-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -NO ₂	DMSO	10.25	3.30	----	1.10
	<u>75c</u> Nitron <u>1h</u>	DMSO	10.40	3.40	3.80	----
	t-BuOH	13.20	3.35	3.35	----	
(3.5)-(t-C ₄ H ₉) ₂ -C ₆ H ₃ NHOH <u>36d</u>	DMSO	10.45	3.30	3.80	----	
(3.5)-(t-C ₄ H ₉) ₂ -NO <u>42d</u>	DMSO	10.45	3.30	3.80	----	

Tabelle 3 Kopplungskonstanten der Nitrobenzolanionradikale
75a - 75c in Gauss (Substituentenschlüssel S. 36)

protischen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohole) um ca. 3 bis 3.5 Gauss gegenüber polaren aprotischen Lösungsmitteln (DMSO, Acetonitril) ist auf eine Verschiebung der Spindichte Verteilung zur stärker polaren Grenzstruktur 75(A) hin zurückzuführen. Im Falle der polaren aprotischen Lösungsmittel wird eine kleinere Stickstoffkopplungskonstante wegen der Begünstigung der Grenzstruktur 75(B) erwartet, wodurch die Spindichte am Stickstoffatom verringert wird.



Die Größe der Protonenkopplungskonstanten bleibt in den verschiedenen Lösungsmitteln nahezu unverändert.

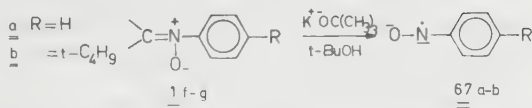
C 1.1 Einwirkung von Kalium-tert-butylat auf die Nitrone 1f und 1g in tert-BuOH bei Sauerstoffausschluß
- ESR-spektroskopische Untersuchungen -

Findet die Einwirkung von Kalium-tert-butylat auf das Nitron 1f in tert-BuOH unter Ausschluß von Luftsauerstoff statt, was durch Arbeiten im ESR-Doppelrohr bei vorangegangener vollständiger Entgasung der Nitronlösung erreicht werden kann, so wird ein einheitliches ESR-Signal gemessen, welches ganz andere Kopplungskonstanten aufweist, als sie für das Nitrobenzolanionradikal 75a bekannt sind.

Ein identisches ESR-Signal wird erhalten, wenn Nitrosobenzol 42b oder Phenylhydroxylamin 36b in tert-BuOH im ESR-Doppelrohr nach der vollständigen Entgasung mit Kalium-tert-butylat be-

handelt werden.

Das Nitron 1g verhält sich ganz analog.



In der Tabelle 4 sind die gemessenen ESR-Daten der Radikale 67 zusammengefaßt, die aus den verschiedenen Ausgangsverbindungen erzeugt werden konnten. Die paramagnetischen Verbindungen 67 sind zum Teil schon in der Literatur beschrieben.^{20, 23, 24)} Demnach muß es sich bei den Radikalen 67a und 67b um die entsprechenden Nitrosobenzolanionradikale handeln.

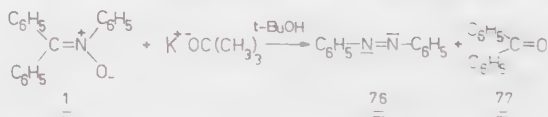
Ausgangsverb.	Lösungsm.	$a_{\text{NO}^-}^{\text{N}}$	$a_{\text{O}_1\text{-H}}^{\text{H}}$	$a_{\text{O}_2\text{-H}}^{\text{H}}$	$a_{\text{P-H}}^{\text{H}}$	$a_{\text{m-H}}^{\text{H}}$
<u>67a</u> Nitron <u>1f</u>	t-BuOH	9.40	3.35	4.15	4.15	1.15
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$ <u>36b</u>	t-BuOH	9.35	3.30	4.10	4.10	1.20
	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	10.20	3.90	3.90	4.20	1.20 ²⁴⁾
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	10.20	4.25	3.76	3.76	1.26 ²⁰⁾
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ <u>42b</u>	t-BuOH	9.30	3.30	4.00	4.00	1.20
	t-BuOH	9.30	3.45	4.00	4.00	1.25 ²³⁾
	DMSO/t-BuOH (4:1)	7.90	2.83	3.90	3.90	1.01 ²³⁾
<u>67b</u> Nitron <u>1g</u>	t-BuOH	9.60	2.40	3.60	----	1.20
(4)-t-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -NHOH <u>36c</u>	t-BuOH	9.55	2.40	3.55	----	1.20

Tabelle 4 Kopplungskonstanten der Nitrosobenzolanionradikale 67a und 67b in Gauss

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß die beiden ortho-Protonen in den Radikalen 67a und 67b nicht äquivalent koppeln, was auf die gehinderte freie Drehbarkeit der $N=O^-$ - Gruppierung zurückgeführt wird.^{19,25)}

C 1.2.0 Präparative Untersuchungen der Reaktion von Kalium-tert-butylat mit N-Diphenylmethylen-anilin-N-oxid 1f in tert-Butanol unter Ausschluß von Luftsauerstoff

20 mmol N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxid 1f wurden unter Stickstoffatmosphäre mit 60 mmol Kalium-tert-butylat in tert-Butanol mehrere Stunden refluxiert. Nach dem Ansäuern des dunkelroten Reaktionsgemisches mit 1.5 ml Eisessig konnten 77 % Azobenzol 76 und 85 % Benzophenon 77 isoliert werden.



Die gewonnenen Reaktionsprodukte lassen vermuten, daß es im Verlaufe der Reaktion zum Bruch der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung des Nitrons 1f kommt.

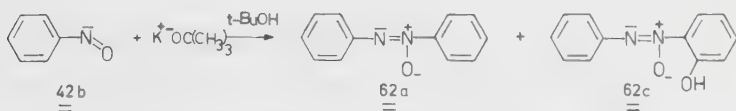
Der ESR-spektroskopische Nachweis des Nitrosobenzolanionradikals 67a unter diesen Bedingungen läßt vermuten, daß Nitrosobenzol im Reaktionsverlauf intermediär gebildet wird.

Da das Nitrosobenzol als Endprodukt nicht isoliert werden konnte, bleibt zu untersuchen, in welche Verbindungen es sich in Gegenwart von Kalium-tert-butylat umgewandelt haben könnte.

C 1.2.1 Präparative Untersuchungen bei der Einwirkung von Kalium-tert-butylat auf Nitrosobenzol 42b in tert-Butanol unter Ausschluß von Sauerstoff

Die Arbeiten von Hutton und Waters²⁶⁾ haben gezeigt, daß bei der Reaktion von Kalium-tert-butylat und Nitrosobenzol in tert-Butanol unter Sauerstoffausschluß neben 38 % Azoxybenzol 62a noch 5 % 2-Hydroxy-ONN-azoxybenzol 62c gebildet wurden. Als Rückstand wurde ein schwarzer, in Petroläther unlöslicher, Feststoff erhalten.

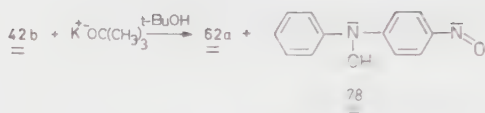
Die Umsetzung mit Natrium-tert-butylat ergab neben 25 % Azoxybenzol 62a noch ca. 1 % Azobenzol 76 und Spuren der Verbindung 62c.



Eine eigene Untersuchung dieser Reaktion kommt zu einem ähnlichen Ergebnis. Nach mehrstündigem Refluxieren äquimolarer Mengen Nitrosobenzol 42b und Kalium-tert-butylat in tert-Butanol unter Stickstoffatmosphäre konnte nach dem Neutralisieren des Reaktionsgemisches neben ca. 40 % Azoxybenzol 62a noch ein weiteres luftempfindliches Produkt in 35%-iger Ausbeute isoliert werden.

Es handelt sich bei diesem Feststoff um das p-Nitroso-diphenylhydroxylamin 78. Das IR-Spektrum dieser Verbindung ist identisch mit demjenigen, das der aus der Behandlung von Nitrosobenzol mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnene Feststoff ergab. Bei diesem Feststoff handelt es sich nach E. Bamberger

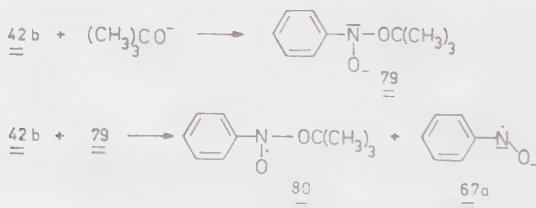
um die Verbindung der Struktur 78.²⁷⁾



Die Entstehung der Produkte 62a und 78 kann nach einem radikalischen Mechanismus verstanden werden.

Danach greift die Base am Stickstoffatom der Nitrosoverbindung nucleophil unter Bildung des Anions 79 an.

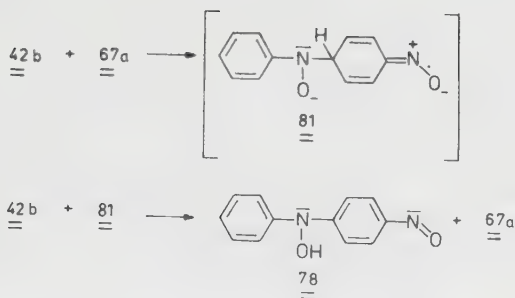
Hieraus können infolge Oxidation durch Überschüssiges Nitrosobenzol die Radikale 80 und 67a entstehen. Das einmal innerhalb dieser Startreaktion gebildete Nitrosobenzolanionradikal 67a kann im weiteren Reaktionsverlauf als Kettenträger wirken.



Das Aminyl-N-oxidradikal 80 wird in dieser postulierten Startreaktion in so geringen Mengen gebildet, daß der ESR-spektroskopische und auch der präparative Nachweis eventuell gebildeter Folgeprodukte kaum möglich ist.

Das Nitrosobenzolanionradikal 67a wird im nächsten Reaktionsschritt mit einem Molekül Nitrosobenzol 42b das Anionradikal 81 bilden können, welches mit einem zweiten Molekül Nitrosobenzol unter Abgabe eines Elektrons und Wasserstoffverschiebung in das p-Nitroso-diphenylhydroxylamin 78 umgewandelt werden

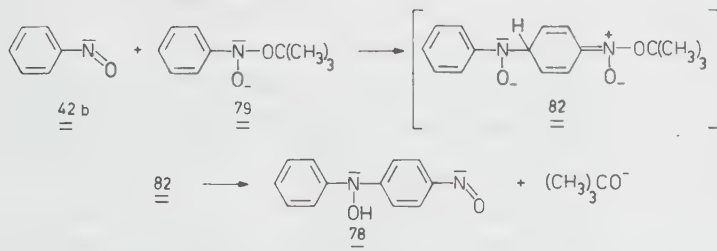
kann.



Dabei wird das Nitrosobenzolanionradikal 67a erneut gebildet und kann die Kettenreaktion durch die Reaktion mit einem Molekül Nitrosobenzol fortführen.

Zur Bildung der Verbindung 78 ist aber auch eine Reaktionsfolge denkbar, die nicht über radikalische Zwischenstufen verläuft.

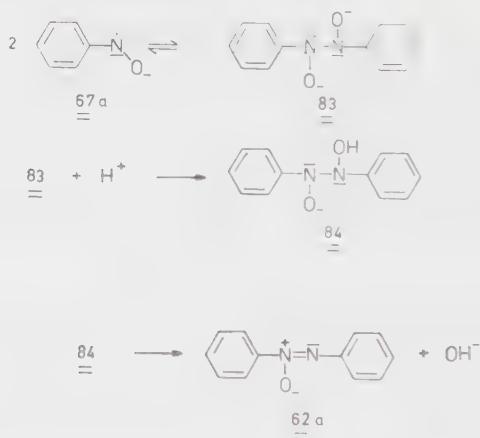
Hierbei könnte das Nitrosobenzol das Anion 79 in der para-Position des Phenylkernes elektrophil unter Bildung des Anions 82 angreifen. Dieses sollte sich unter Abspaltung von tert-Butylat und Wasserstoffverschiebung leicht in das p-Nitrosodiphenylhydroxylamin 78 umwandeln.



Der radikalische Verlauf dieser Reaktion wird wegen der gleichzeitigen Bildung von Azoxybenzol 62a als zweitem Hauptprodukt für wahrscheinlicher gehalten.

Die Bildung der Verbindung 62a kann als Kettenabbruchreaktion verstanden werden.

Zwischen zwei Anionradikalen der Struktur 67a und dem Dianion 83 besteht nach Russell und Mitarbeitern ein Gleichgewicht.²⁵⁾ Unter Protonierung des Dianions 83 wird das Anion 84 gebildet, welches sich irreversibel unter Abspaltung eines Hydroxidions in das Azoxybenzol 62a umwandeln kann.



C 1.2.2 Ueberlegungen zum Bildungsmechanismus von Azobenzol 76 und Benzophenon 77 aus dem N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxid 1f unter Einwirkung von Kalium-tert-butylat

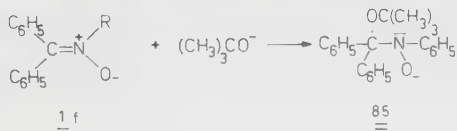
In den Abschnitten C 1.2.0 und C 1.2.1 ist eindeutig gezeigt worden, daß bei der Reaktion von N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxid 1f mit Kalium-tert-butylat in tert-Butanol, durch die Azobenzol und Benzophenon gebildet worden ist, das Nitrosobenzol nicht als Zwischenstufe auftreten kann, da die aus Nitroso-

benzol unter den gleichen Reaktionsbedingungen gebildeten Endprodukte Azoxybenzol 62a und p-Nitroso-diphenylhydroxylamin 78 im Reaktionsgemisch nicht in bedeutendem Maße auftraten.

Die Bildung des Nitrosobenzolanionradikals 67a in dieser Reaktion kann deswegen nur als eine Nebenreaktion interpretiert werden, wie die geringe Radikalkonzentration beweist.

Für die Bildung der Endprodukte Azobenzol 76 und Benzophenon 77 aus dem Nitron 1f muß demzufolge ein Mechanismus angenommen werden, bei dem kein freies Nitrosobenzol auftritt.

Im ersten Reaktionsschritt wird das tert-Butylation in einem Additionsschritt an das aktivierte Kohlenstoffatom des Nitrons 1f angelagert, was zur Bildung des Anions 85 führen sollte.



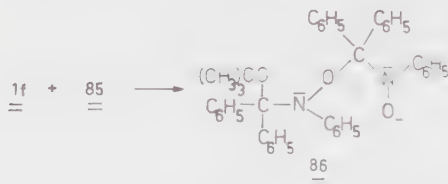
Eine homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoffbindung des Anions 85 würde neben dem tert-Butoxy-diphenylmethylnradikal das Nitrosobenzolanionradikal 67a bilden, welches aber unter diesen Bedingungen in das Azoxybenzol 62a umgewandelt würde.

Da dieses Reaktionsprodukt nicht in erheblichen Mengen nachgewiesen werden konnte, sollte diese Bindungsspaltung auch nicht stattfinden.

Auch die möglichen heterolytischen Spaltungen der Kohlenstoff-Stickstoffbindung des Anions 85 scheiden für die weitere Diskussion aus, da hierdurch entweder Nitrosobenzol oder das Nitrosobenzoldianion gebildet würden, welche unter basischen Bedingungen größere Mengen Azoxybenzol 62a und p-Nitroso-diphe-

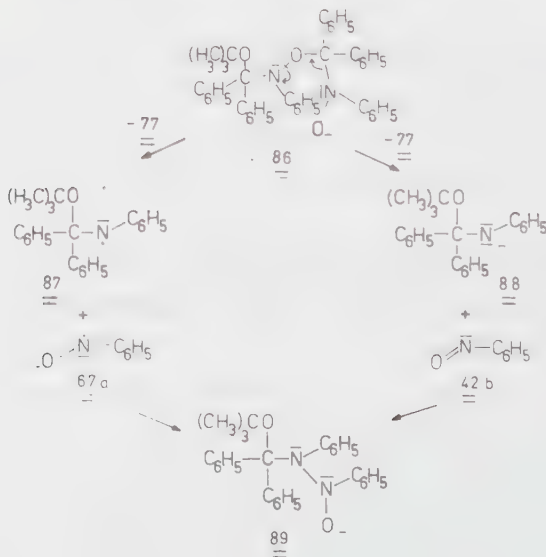
nylhydroxylamin 78 bilden müßten.

Als Alternative bleibt demnach nur die Annahme einer weiteren Reaktion des Anions 85 mit einem zweiten Molekül Nitron 1f unter der Bildung des Anions 86 übrig.



Aus diesem Anion 86 kann Benzophenon auf zweierlei Art und Weise abgespalten werden.

Verläuft die Abspaltung im Sinne der eingezeichneten punktierten Linien unter homolytischen Bindungsspaltungen, sollten neben Benzophenon 77 die Radikale 67a und 87 gebildet werden.



Das Nitrosobenzolanionradikal 67a war zwar ESR-spektroskopisch in geringer Konzentration nachweisbar. Es tritt hier wahrscheinlich aber nur im Zuge einer Nebenreaktion auf.

Das ESR-spektroskopisch nicht nachweisbare Radikal 87 und die geringe Konzentration des Nitrosobenzolanionradikals 67a könnte bedeuten, daß die Rekombination beider Radikalarten im Lösungsmittelkäfig sofort nach ihrer Bildung zur Verbindung 89 stattfindet.

Nur einigen wenigen Radikalen 67a gelingt es, den Lösungsmittelkäfig zu verlassen, was sie ESR-spektroskopisch in Erscheinung treten läßt.

Die heterolytische Bindungsspaltung im Sinne der eingezeichneten Pfeile würde zur intermediären Bildung von Nitrosobenzol 42b und dem Anion 88 neben Benzophenon 77 führen.

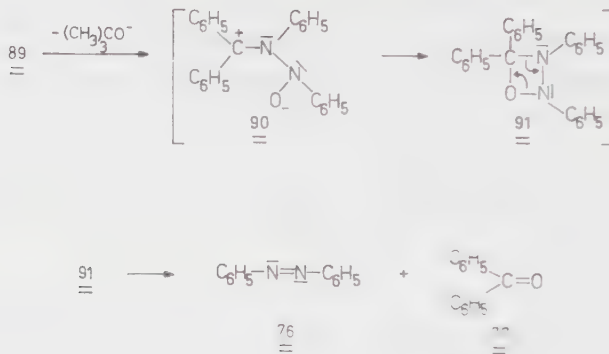
Auch hier ist die Rekombination der Produkte 42b und 88 im Lösungsmittelkäfig zur Verbindung 89 anzunehmen.

Beide Wege können den Zerfall des Anions 86 befriedigend beschreiben, wenn vorausgesetzt wird, daß in beiden Fällen die Zwischenverbindungen 67a bzw. 42b nicht frei auftreten, da sie unter diesen Bedingungen merkliche Mengen Azoxybenzol 62a bilden müßten.

Die Rekombination der Radikale 67a und 87 als auch der Verbindung 42b und 88 zum Anion 89 muß in jedem Falle angenommen werden, bevor ihnen das Verlassen des Lösungsmittelkäfigs gelingt.

Die Stabilisierung des Anions 89 sollte unter Abspaltung des tert-Butylations vonstatten gehen. Das zunächst gebildete Zwitterion 90 könnte irreversibel zur Verbindung 91 cyclisieren, welche im Sinne der eingezeichneten Pfeile in die stabilen End-

produkte Azobenzol 76 und Benzophenon 77 zerfallen sollte.



C 2.0 ESR-spektroskopische und präparative Untersuchungen an einfach gebauten Nitronen der allgemeinen Struktur 1 bei der Einwirkung von N-Nucleophilen

Die Beobachtungen bei der Einwirkung der starken Base Kalium-tert-butylat auf das Nitron 1f ergaben, daß das tert-Butylat-anion das Nitron in der α -Position nucleophil angegriffen hat, was zur Spaltung der Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung führte.

In den folgenden Abschnitten soll das Verhalten von Nitronen gegenüber N-Nucleophilen wie Aminen und Hydroxylaminen ESR-spektroskopisch und präparativ näher untersucht werden.

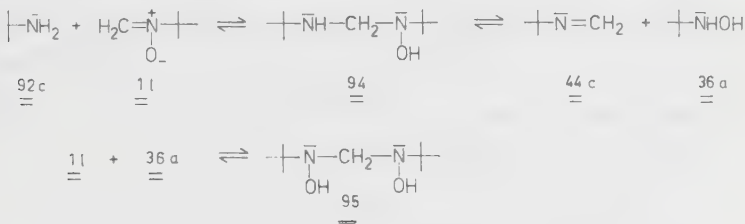
C 2.1 Reaktionen von N-Methylen-N-tert-butylamin-N-oxid 11 mit tert-Butylamin 92c und N-Methylen-tert-butylamin 44c mit tert-Butylhydroxylamin 36a³⁵⁾ in Benzol

-Hydroxy-N,N'-dialkyl-methandiamine 94, die als mögliche Vor-

stufen von Aminyl-N-oxiden von Interesse sind, konnten bisher noch nicht dargestellt werden.

Die Versuche, sie durch Umsetzungen von tert-Butylamin 92c und N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid 11 oder von tert-Butylhydroxylamin 36a und N-Methylen-tert-butylamin 44c darzustellen, verliefen ohne Erfolg. In beiden Fällen bildete sich in benzolischer Lösung überraschenderweise das N,N'-Di-tert-butyl-N,N'-dihydroxy-methandiamin 95³⁶⁾, das NMR-spektroskopisch nachgewiesen und auch aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden konnte.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den Systemen 11/92c und 44c/36a ohne Zugabe von Oxidationsmitteln zeigen, daß sich in benzolischer Lösung ein Gleichgewicht zwischen den Ausgangsverbindungen über die Zwischenverbindung 94 nach einigen Stunden eingestellt hatte.



In den NMR-Proben konnten jeweils die Signale der beiden auf der anderen Seite des Gleichgewichtes befindlichen Reaktionspartner gefunden werden. Die Zwischenverbindung 94 konnte im NMR-Signal der Reaktionsgemische, wohl infolge ihrer geringen Konzentration, nicht nachgewiesen werden.

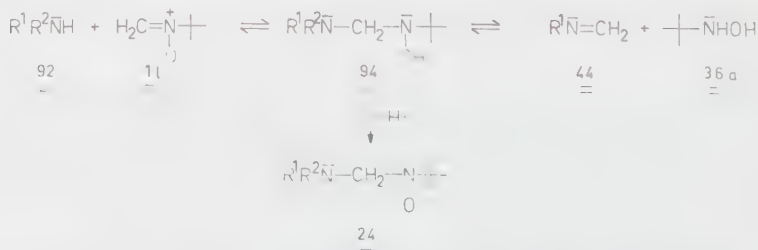
Der präparative und NMR-spektroskopische Nachweis der Verbindung 95 unterstreicht die Annahme der Gleichgewichtseinstel-

lung zwischen den Ausgangsverbindungen 11, 44c, 36a und 92 über die Zwischenverbindung 94.

Allein über dieses Zwischenprodukt kann derjenige Reaktionspartner erst gebildet werden, der zusammen mit einer der Ausgangsverbindungen das Endprodukt 95 zu bilden vermag, gleichzeitig, von welcher Seite des Gleichgewichtes die Reaktion gestartet wird.

Die Verbindung 95 ist ausschließlich in Benzol über einen kürzeren Zeitraum stabil. In Tetradeteromethanol und Deuteriochloroform zersetzt sich dieses Produkt sofort in tert-Butylhydroxylamin 36a und in das N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid 11. Der indirekt geführte Nachweis der in geringer Konzentration auftretenden Zwischenverbindung 94 war der Ausgangspunkt für die nun folgenden Untersuchungen.

Wenn in der Gleichgewichtsreaktion von Aminen 92 und dem N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid 11 in benzolischer Lösung N-Hydroxy-N,N'-dialkyl-methandiamine 94 auftreten, dann sollten aus ihnen in Gegenwart von Oxidationsmitteln die Radikale der Struktur 24 nachweisbar sein.



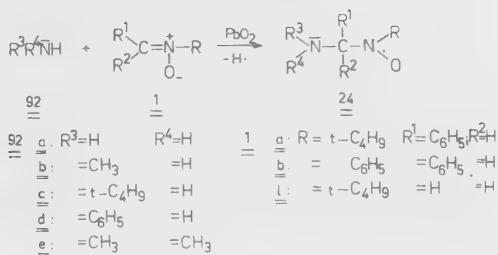
Durch dieses Verfahren der "oxidativen Kupplung" zweier Komponenten wären Aminyl-N-oxide der Struktur 24 auf einem einfachen Wege zugänglich.

C 2.2 ESR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionen von N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid 11, N-Benzyliden-tert-butylamin-N-oxid 1a und N-Benzyliden-anilin-N-oxid 1b mit primären und sekundären Aminen in Gegenwart von PbO₂ in Benzol

Die gasförmigen Amine wurden wenige Minuten lang in ca. 10⁻² molare benzolische Lösungen der Nitrone 1a, 1b und 11 in Gegenwart von PbO₂ eingeleitet. Die in kurzen Zeitabständen entnommenen Proben wurden in der üblichen Art und Weise vom Sauerstoff befreit und sofort ESR-spektroskopisch vermessen.

Die bei Zimmertemperatur flüssigen Amine wurden im Ueberschuß zu den Nitronlösungen gegeben und im ESR-Rohr in Gegenwart von PbO₂ nach dem Abschmelzen geschüttelt.

Dabei lieferten nahezu alle Reaktionsgemische einheitliche ESR-Signale, deren Kopplungskonstanten in der Tabelle 6 (Seite 57) aufgeführt sind.



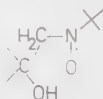
Das Auftreten der Radikale der Struktur 24 zeigt, daß die "oxidative Kupplung" primärer und sekundärer aliphatischer und aromatischer Amine 92 an die Nitrone 1a, 1b und 11 in Gegenwart von PbO₂ in Benzol in vielen Fällen gelungen ist.

Im Falle der eingesetzten primären Amine konnte nach einiger Zeit eine zweite Radikalart gemessen werden. Hierauf wird in einem der folgenden Kapitel näher eingegangen werden.

Das ESR-Spektrum des bei der Einleitung von Methylamingas in die benzolische Nitronlösung in Gegenwart von PbO_2 resultierenden Aminyl-N-Oxids 24c zeigte einen interessanten Temperatureffekt, auf den im folgendem Kapitel näher eingegangen werden soll.

C 2.3 ESR-spektroskopische Untersuchungen eines temperaturabhängigen dynamischen Prozesses im Radikal 24c

Janzen et al.³⁷⁾ hatten ESR-Spektren von 2-Hydroxyalkylaminyl-N-Oxiden erhalten, in denen die Intensitäten einiger Linien eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur zeigten. Dies äußert sich in der Linienverbreiterung der mittleren Linie ($M_I = 0$) der beiden α -Protonenkopplungen.



Der Linienverbreiterungsprozeß^{38,39)} wird durch den Austausch zweier nicht-äquivalenter Wasserstoffatome mit einer gegenüber der ESR-Zeitskala mittleren Geschwindigkeit ($\pm 10^7 \text{ sec}^{-1}$) hervorgerufen.

Für das Radikal 24c wird ein solcher temperaturabhängiger Linienbreiteneffekt, wie die Abbildung 7 zeigt, ebenfalls gefunden.

Bei tieferen Temperaturen, unter -60°C ist die Austauschgeschwindigkeit für die beiden α -Protonen mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten so klein relativ zur ESR-Zeitskala, daß die Linienbreite der mittleren

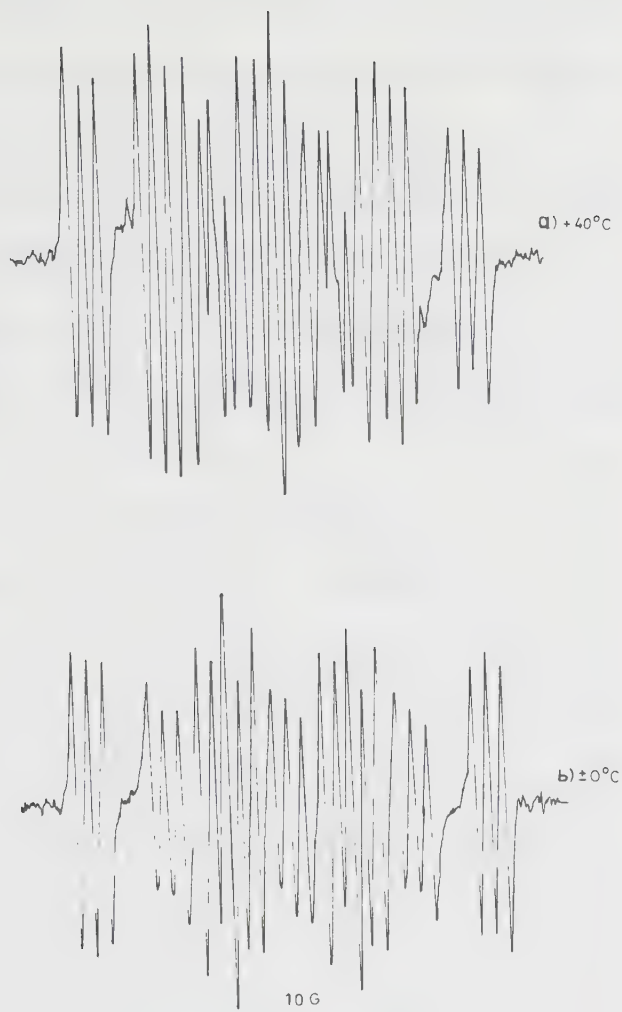


Abbildung 7 ESR-Spektren des Radikals 24c bei
a) $+40^{\circ}\text{C}$, b) $\pm 0^{\circ}\text{C}$

Liniengruppe so groß wird, daß diese im ESR-Spektrum vollkommen verschwindet.

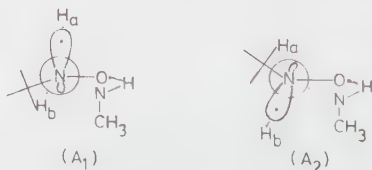
Im Temperaturbereich von -20°C bis ungefähr $+40^{\circ}\text{C}$ kann eine Zunahme der Intensität dieser Liniengruppe registriert werden, was auf eine Vergrößerung der Austauschgeschwindigkeit der Kopplungskonstanten in diesem Temperaturbereich hinweist.

Der Fall des gegenüber der ESR-Zeitskala schnellen Austausches beider Kopplungskonstanten konnte wegen der Zersetzung des Radikals bei höheren Temperaturen nicht beobachtet werden.

Der ESR-spektroskopisch nachweisbare Linienbreiteneffekt setzt einen dynamischen Prozeß im Molekül voraus, der temperaturabhängig ist und hier nur als Wechsel zwischen zwei energetisch gleichwertigen Konformationen gedeutet werden kann. In diesen Konformationen sollten die Diederwinkel der beiden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsachsen in Bezug auf das p-Orbital des Nitroxid-Stickstoffatom von unterschiedlicher Größe sein.

Der beobachtete dynamische Effekt sowie die Unterschiede in den Kopplungskonstanten der Radikale 24c und 24f können nur durch das Vorliegen einer durch eine Wasserstoffbrücke fixierten Konformation des Radikals 24c überhaupt erklärt werden.

Beim Uebergang der Konformation (A_1) in die Konformation (A_2) werden die Stellungen der beiden α -Wasserstoffatome H_a und H_b gegenüber dem p-Orbital des Aminyloxid-stickstoffatoms vertauscht.



Nun ist die Größe der Kopplungskonstanten, die durch Hyperkonjugation erzeugt werden, nach Mc Connell⁴⁰⁾ mit $\cos^2 \gamma$ vom Winkel zwischen der C-H - Bindungsachse und der z-Achse des π -Systems abhängig.

Die beiden α -Protonen müssten sich also deutlich in ihren Kopplungskonstanten unterscheiden, wenn das Radikal lange genug in einer dieser Konformationen vorliegt.

Die Abbildung 8 zeigt in ihrem oberen Teil schematisch nur für zwei Protonen das für diesen "two-jump process" zu erwartende Strichspektrum.⁴¹⁾ Die Kopplung mit dem Aminyloxid-Stickstoffatomkern ist, da für diese Betrachtung unerheblich, fortgelassen.

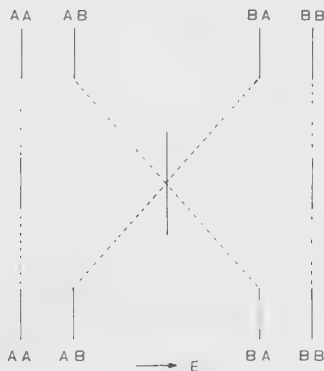


Abbildung 8

Für die zweite Konformation wäre das entsprechende ESR-Spektrum in Abb. 8 unten zu erwarten. Der Austausch beider Zustände durch Umwandlung der Konformationen, läßt nur die Spinzustände AA und BB unverändert, da sie in sich selbst überführt werden.

Hingegen werden AB in BA und BA in AB überführt. Im Falle schnellen Austausches kann zwischen diesen beiden Zuständen nicht mehr unterschieden werden. Jetzt wird aus dem Dublett von Dubletts ein Triplet im Intensitätsverhältnis 1:2:1. Der mittlere Teil der Abb. 8 gibt diesen Fall wieder.

Im Bereich mäßig schnellen Austausches wird die Linie verbreitert, die den ständig wechselnden Spinzuständen entspricht.

C 2.4 Bestimmung der Umwandlungsenergie für den Konformationswechsel $(A_1) \rightleftharpoons (A_2)$

Nach Arrhenius hängt die Lebensdauer jeder Konformation mit der Aktivierungsenergie E und der absoluten Temperatur T zusammen:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (42, 43)$$

Wird $\ln 1/\tau$ gegen $1/T$ aufgetragen, sollte eine Gerade resultieren, deren Steigung gerade der Aktivierungsenergie E_A dividiert durch die allgemeine Gaskonstante R entspricht.

Andererseits hängt die Breite der einzelnen Linien im ESR-Spektrum mit der Lebensdauer der Konformation in der Weise zusammen, daß aus dem relativen Intensitätsverhältnis der ersten und der zweiten Liniengruppe bei verschiedenen Temperaturen die Aktivierungsenergie E_A des Prozesses berechnet werden kann, wenn man $\ln \sqrt{\frac{A_1}{A_2} - 1}$ gegen $1/T$ aufträgt.⁴³⁾

Die Steigung der so erhaltenen Geraden ist dann $\frac{E}{R}A$, was einen Wert von 4.23 kcal/Mol für die Aktivierungsenergie der Umwandlungen der Radikalkonformationen (A_1) in (A_2) und umgekehrt ergibt.

Dieser Wert liegt etwas niedriger als der für die Ringumwandlung des Cyclohexylradikals bestimmte von 4.9 kcal/Mol.⁴⁴⁾

$t/^{\circ}\text{C}$	$1/T \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1} \cdot 10^{-3}$	A_1/E	A_2/E	$\ln \sqrt{2 \frac{A_1}{A_2} - 1}$
-20	3.95	18.1	5.2	+ 0.378
+10	3.66	14.1	8.9	- 0.248
+20	3.41	15.8	14.85	- 0.787
+40	3.20	16.9	20.0	- 1.237
+60	3.00	9.5	12.4	- 1.386

Tabelle 5 Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums des Radikals 24c

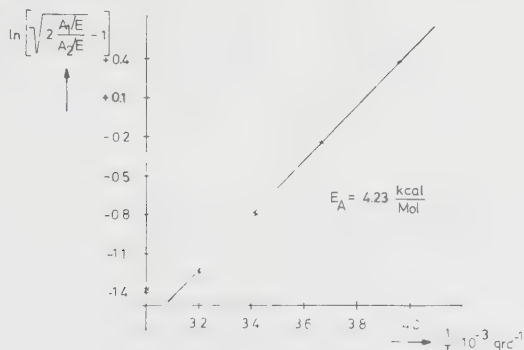
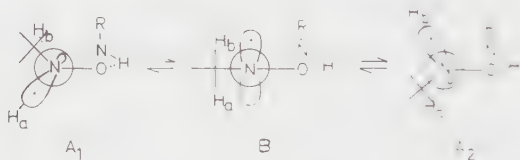


Abbildung 9 Graphische Darstellung zur Berechnung der Aktivierungsenergie E_A für den dynamischen Prozeß im Radikal 24c

C 2.5 Zusammenhänge zwischen den Größen der Kopplungskonstanten der Aminyl-N-oxidradikale 24b - 24j und ihrer Konformation

Die für das Aminyl-N-oxidradikal 24c gefundene Temperaturabhängigkeit des ESR-Signals ermöglicht interessante Rückschlüsse auf die Konformation dieses und der anderen Radikale.

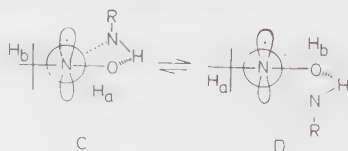
Die Linienverbreiterung bei tieferen Temperaturen zeigt einen dynamischen Effekt im Molekül an, bei dem die beiden β -Protonen zwischen zwei unterschiedlichen Positionen wechseln. Hieraus kann geschlossen werden, daß das Radikal 24c mit grosser Wahrscheinlichkeit in der Konformation A vorliegt. Der relativ große Substituent $R = CH_3NH$ wird durch das Auftreten einer Wasserstoffbrücke zum Aminyl-N-oxidsauerstoffatom fixiert.

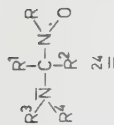


Der dynamische Prozeß kann als Inversion am Stickstoffatom der Aminyl-N-oxid-gruppierung ($A_1 \rightleftharpoons A_2$) aufgefaßt werden. Hierbei sollte die $t-C_4H_9-N^{\pm}O$ - Gruppierung pyramidal gebaut sein. Eine planare $t-C_4H_9-N^{\pm}O$ - Gruppierung, wie sie die Newman-Projektion B wiedergibt, würde zu zwei äquivalenten Wasserstoffatomen führen.

Das schließt den Wechsel zwischen den energetisch gleichen Konformationen A₁ und A₂ über die planare Konformation B als Uebergangszustand nicht aus.

Prinzipiell läßt sich dieser dynamische Effekt im Radikal 24c zwar auch mit einer planaren Aminyl-N-oxid - Gruppierung erklären. Wegen der Nichtäquivalenz der beiden β -Protonen sollte man allerdings einen ständigen Wechsel zwischen beiden energiegleichen Konformationen C und D mit zwei unterschiedlich kop-





R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	a _{NO} ^N	a _{Amin} ^N	H _{αβ-H}	H _{a weitere}
<u>24b</u>	t-C ₄ H ₉	H	H	H	15.0	1.88	9.0 (2H)	---
<u>24c</u>	t-C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	14.9	1.85	9.0 (2H)	---
<u>24d</u>	t-C ₄ H ₉	H	t-C ₄ H ₉	H	15.4	2.50	9.0 (2H)	---
<u>24e</u>	t-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	H	15.2	2.85	8.25(2H)	---
<u>24f</u>	t-C ₄ H ₉	H	CH ₃	CH ₃	14.1	4.75	6.0 (2H)	---

<u>24g</u>	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	H	13.2	---	1.4 (1H)	---
<u>24h</u>	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	CH ₃	H	14.35	---	2.2 (1H)	---
<u>24i</u>	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	14.0	---	3.75 (1H)	---

<u>24j</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	CH ₃	10.60	0.6	3.05(1H)	3.05 (3H) 0.6 (2H)

Tabelle 6 Kopplungskonstanten der Radikale 24b - 24j in Benzol (Gauss)

pelnden Wasserstoffatomen annehmen, der hier allerdings durch Rotation um die Stickstoff-Kohlenstoffbindung erfolgen müßte. Am Dreiding-Modell kann gezeigt werden, daß in diesem Falle der Abstand zwischen der N-H - und der O-N - Gruppierung wesentlich größer wäre als in der Konformation A, was zu einer schwächeren Wasserstoffbrückenbindung führen sollte. Aus diesen Gründen werden die Konformationen C und D für wenig wahrscheinlich gehalten.

Die Konformationen E und F, welche von den sterischen Gesichtspunkten aus gesehen, die energetisch günstigsten Anordnungen der Substituenten in den Radikalen 24 gewährleisten würden, lassen sich für das Radikal 24c wiederum ausschließen, da in ihnen zwei äquivalente Wasserstoffatome auftreten müssten.



Das Aminyl-N-oxidradikal 24f, welches zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken nicht mehr befähigt ist, wird in einer der Konformationen E oder F vorliegen. In diesen Konformationen erfolgt optimale Überlappung der Orbitale beider Stickstoffatome, was zu der beobachteten großen Aminostickstoffkopplungskonstanten von $a_{\text{Amin}}^{\text{N}} = 4.75 \text{ G}$ führt.

Die relativ kleine Protonenkopplungskonstante $a_{\beta\text{-H}}^{\text{H}} = 6.0 \text{ G}$ für zwei äquivalente Protonen zeigt, daß hier eine weniger gute Überlappung zwischen den C-H-Bindungsachsen und dem p-Orbital des Aminyl-N-oxid-stickstoffatoms als im Radikal 24c stattfindet.

Das ESR-Signal des Radikals 24f (Abbildung 10) zeigt keinen temperaturabhängigen Linienbreiteneffekt.

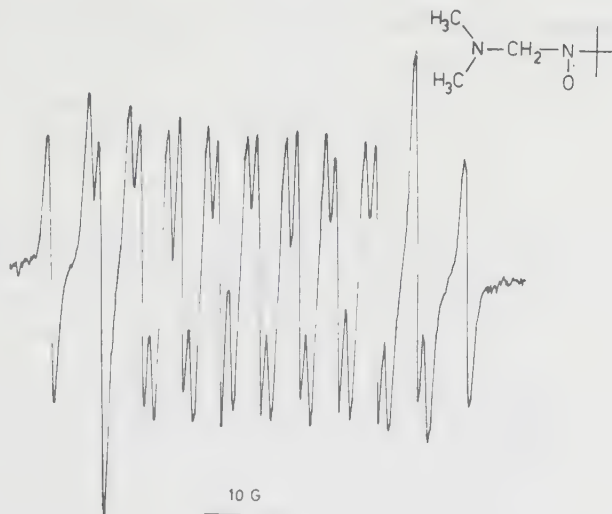
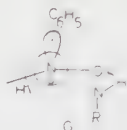


Abbildung 10 ESR-Spektrum des Radikals 24f in Benzol

Die Aminyl-N-oxide 24d und 24e lassen gegenüber den Radikalen 24b und 24c eine Zunahme der Aminostickstoffkopplungskonstante und eine geringe Abnahme der Protonenkopplungen (24e) erkennen. Sehr wahrscheinlich liegen beide Radikale noch in einer Konformation vor, die der Konformation A nahekommt. Eine gewisse Abweichung von der idealen Konformation A erscheint aus sterischen Gründen vernünftig.

Ein temperaturabhängiger Linienbreiteneffekt konnte bei Zimmertemperatur nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich ist das darauf zurückzuführen, daß die Energiebarriere zwischen den Konformationen A₁ und A₂ hier wesentlich niedriger als im Radikal 24c liegt.

Für die Aminyl-N-oxidradikale 24g - 24i muß aus sterischen Gründen die Konformation G angenommen werden, die durch den großen Phenylrest fixiert sein sollte.



Bemerkenswert ist die Tatsache, daß hier der Aminostickstoffkern zur Aufspaltung des ESR-Signals keinen Beitrag leistet. Möglicherweise erlaubt die relativ große Linienbreite des ESR-Signals keine Auflösung der Aminostickstoffkopplung. In der Grösse der β -Protonenkopplungskonstanten kann ein deutlicher Anstieg vom Radikal 24g zum Radikal 24i beobachtet werden. Das nach 2 1/2-minütiger Einleitung von Dimethylamingas in eine benzolische Lösung von N-Benzyliden-anilin-N-oxid 1b in Gegenwart von PbO_2 erhaltene ESR-Signal ist in der Abbildung 11 wiedergegeben.

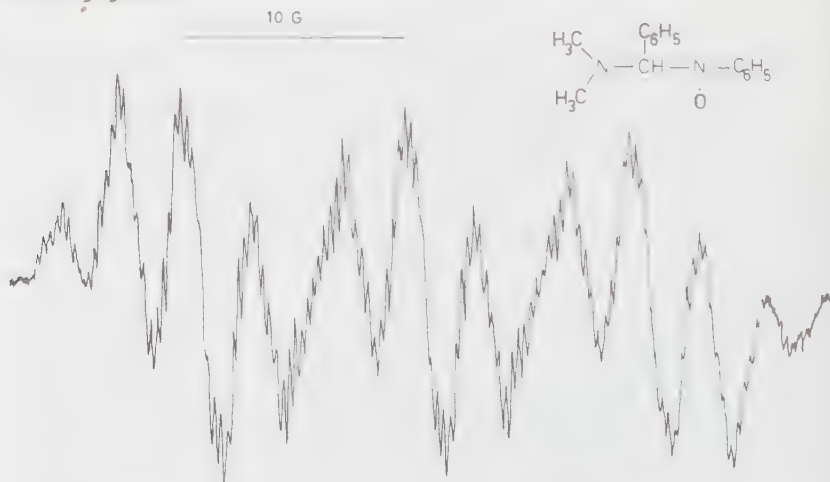


Abbildung 11 ESR-Spektrum des Radikals 24j in Benzol

Es konnte mit den in der Tabelle 6 angegebenen Kopplungskonstanten befriedigend rekonstruiert werden.

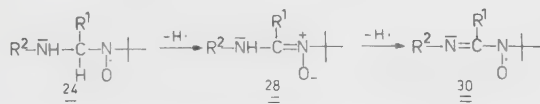
Aus sterischen Gründen ist auch hier eine Konformation G wegen der Fixierung durch den Phenylkern anzunehmen. Möglicherweise ist in diesem Radikal die Aminyloxidgruppierung planar gebaut, da für Arylaminyloxide allgemein eine planare Struktur angenommen wird.

Infolge der besseren Auflösung kann hier für die Aminostickstoff-Kopplungskonstante der Wert $a_{\text{Amin}}^{\text{N}} = 0.6 \text{ G}$ ermittelt werden.

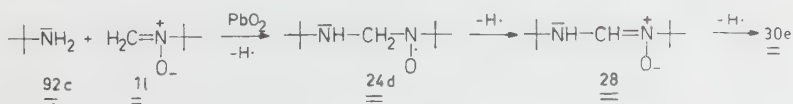
C 2.6 Die weitere Dehydrierung der Aminyl-N-oxidradikale 24 zu den Amidinyl-N-oxidradikalen der Struktur 30

Die Radikale 24c und 24e konnten durch weitere Dehydrierung in derselben abgeschmolzenen ESR-Probe zu den Formamidinyl-N-oxidradikalen 30d und 30f umgewandelt werden. (Tabelle 7, S. 63)

Hierbei muß angenommen werden, daß die Amidin-N-oxide der Struktur 28 intermediär aufgetreten sind.



Im Falle der Umsetzung des Nitrons 11 mit tert-Butylamin 92c konnte das "überoxidierte" Radikal der Struktur 30e erst nach der erneuten Oxidation eines aus dem ESR-Rohr isolierten Feststoffes erzeugt werden.



Nach längerem Einleiten von Ammoniak bzw. Methylamin in eine benzolische Lösung von N-Benzyliden-tert-butylamin-N-oxid 1a entstehen in Gegenwart von PbO_2 die Radikale 30c und überraschenderweise 30d, das auch bereits aus 24c erhalten worden war.

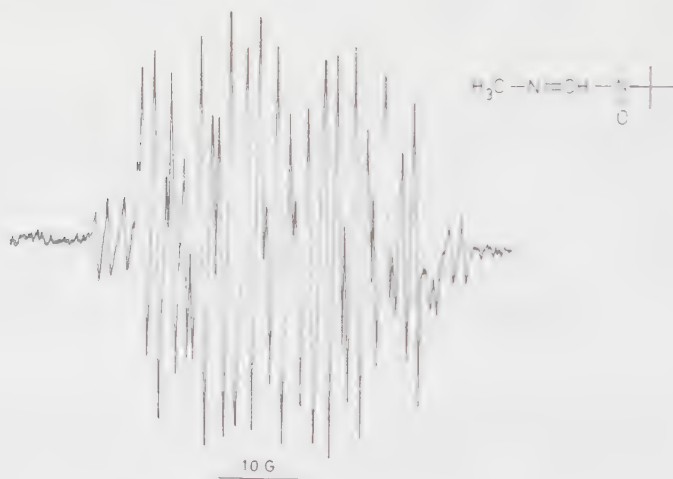
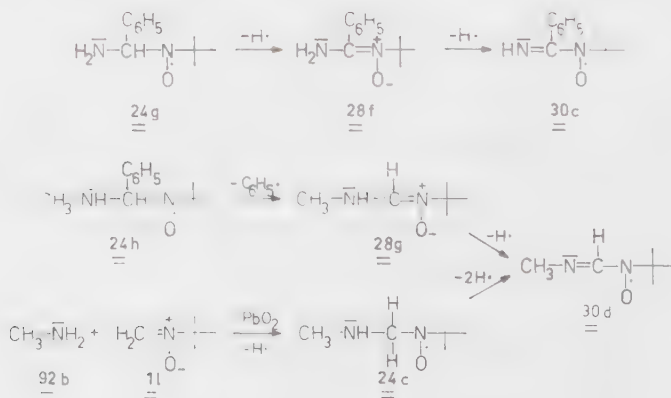
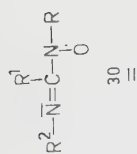


Abbildung 12 ESR-Spektrum des Radikals 30d in Benzol

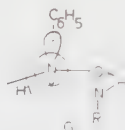




R	R ¹	R ²	a _{NO} ^N	a _{Azom.} ^N	H a _R	H ¹ a _R	H ² a _R
<u>30c</u>	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	9.2	2.9	----	----	5.2 (1H)
<u>30d</u>	t-C ₄ H ₉	H	9.25	3.5	----	1.5 (1H)	5.7 (3H)
<u>30e</u>	t-C ₄ H ₉	H	9.4	3.4	----	1.4 (1H)	35.9e)
<u>30f</u>	t-C ₄ H ₉	H	8.2	3.4	----	1.4 (1H)	0.92 (3H) ^{9g)} 0.45 (2H)
<u>30g</u>	(3.5)-(t-C ₄ H ₉) ₂ - C ₆ H ₃	H	8.45	2.75	1.7(3H)	1.7(1H)	9g)

Tabelle 7 Kopplungskonstanten der Radikale 30c - 30g in Benzol (Gauss)

Für die Aminyl-N-oxidradikale 24g - 24i muß aus sterischen Gründen die Konformation G angenommen werden, die durch den großen Phenylrest fixiert sein sollte.



Bemerkenswert ist die Tatsache, daß hier der Aminostickstoffkern zur Aufspaltung des ESR-Signals keinen Beitrag leistet. Möglicherweise erlaubt die relativ große Linienbreite des ESR-Signals keine Auflösung der Aminostickstoffkopplung. In der Grösse der β -Protonenkopplungskonstanten kann ein deutlicher Anstieg vom Radikal 24g zum Radikal 24i beobachtet werden. Das nach 2 1/2-minütiger Einleitung von Dimethylamingas in eine benzolische Lösung von N-Benzyliden-anilin-N-oxid 1b in Gegenwart von PbO_2 erhaltene ESR-Signal ist in der Abbildung 11 wiedergegeben.

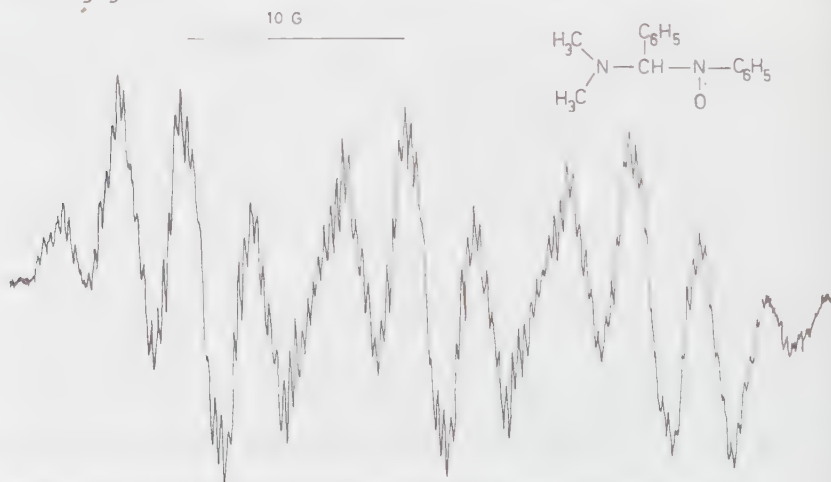


Abbildung 11 ESR-Spektrum des Radikals 24j in Benzol

Es konnte mit den in der Tabelle 6 angegebenen Kopplungskonstanten befriedigend rekonstruiert werden.

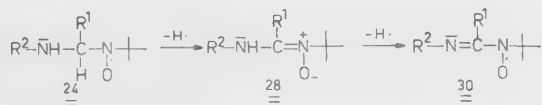
Aus sterischen Gründen ist auch hier eine Konformation G wegen der Fixierung durch den Phenylkern anzunehmen. Möglicherweise ist in diesem Radikal die Aminyloxidgruppierung planar gebaut, da für Arylaminyloxide allgemein eine planare Struktur angenommen wird.

Infolge der besseren Auflösung kann hier für die Aminostickstoff-Kopplungskonstante der Wert $a_{\text{Amin}}^{\text{N}} = 0.6 \text{ G}$ ermittelt werden.

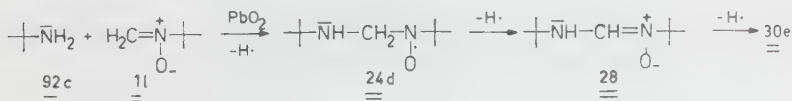
C 2.6 Die weitere Dehydrierung der Aminyl-N-oxidradikale 24 zu den Amidinyl-N-oxidradikalen der Struktur 30

Die Radikale 24c und 24e konnten durch weitere Dehydrierung in derselben abgeschmolzenen ESR-Probe zu den Formamidinyl-N-oxidradikalen 30d und 30f umgewandelt werden. (Tabelle 7, S. 63)

Hierbei muß angenommen werden, daß die Amidin-N-oxide der Struktur 28 intermediär aufgetreten sind.



Im Falle der Umsetzung des Nitrons 11 mit tert-Butylamin 92c konnte das "überoxidierte" Radikal der Struktur 30e erst nach der erneuten Oxidation eines aus dem ESR-Rohr isolierten Feststoffes erzeugt werden.



Nach längerem Einleiten von Ammoniak bzw. Methylamin in eine benzolische Lösung von N-Benzyliden-tert-butylamin-N-oxid 1a entstehen in Gegenwart von PbO_2 die Radikale 30c und überraschenderweise 30d, das auch bereits aus 24c erhalten worden war.

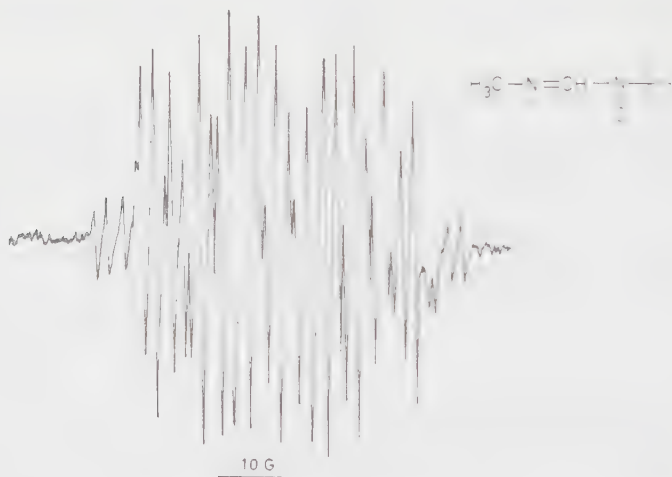
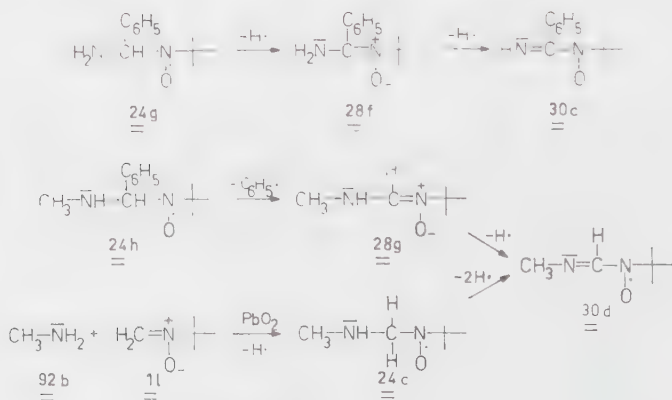
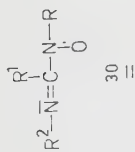


Abbildung 12 ESR-Spektrum des Radikals 30d in Benzol

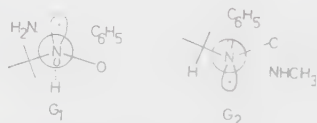




R	R ¹	R ²	a _{NO} ^N	a _{Azom.} ^N	H a _R	H ¹ a _R ¹	H ² a _R ²
<u>30c</u>	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	9.2	2.9	-----	-----	5.2 (1H)
<u>30d</u>	t-C ₄ H ₉	CH ₃	9.25	3.5	-----	1.5 (1H)	5.7 (3H)
<u>30e</u>	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	9.4	3.4	-----	1.4 (1H)	35, 9e)
<u>30f</u>	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	8.2	3.4	-----	1.4 (1H)	0.92 (3H) 9g) 0.45 (2H)
<u>30g</u>	(3.5)-(t-C ₄ H ₉) ₂ - C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	8.45	2.75	1.7(3H)	1.7(1H)	----- 9g)

Tabelle 7 Kopplungskonstanten der Radikale 30c - 30g in Benzol (Gauss)

Während das N-tert-Butyl-benzamidinyl-N-oxid 30c aus dem Amidinyl-N-oxid 24g unter Abspaltung zweier Wasserstoffatome entstanden sein muß, kann die Bildung vom N-tert-Butyl-N'-methylformamidinyl-N-oxid 20d aus dem Radikal 24h nur unter Abspaltung eines Phenylradikals, das als intermediär gebildetes Amidin-N-oxid 22g sofort weiter zu 30d dehydriert, möglich sein. Diese unterschiedlichen Abspaltungsgeschwindigkeiten sind ausschlaggebend im Vorliegen unterschiedlicher Konformationen der "amidinylradikale" 24g und 24h zu suchen.



Die Abspaltung des Wasserstoffatoms aus dem Radikal 24g vom Phenylradikal aus dem Radikal 24h kann aus energetischen Gründen nur aus einer Position erfolgen, in der sich die Kohlenstoff-Wasserstoff- bzw. die Stickstoff-Phenylverbindungen in einer Stellung zu dem partiell des Stickstoff-Wasserstoffatoms befinden.

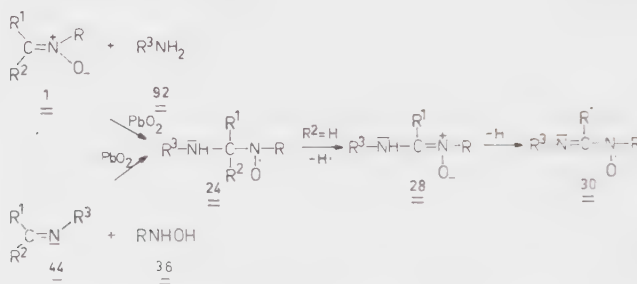
Wie die Konformationsänderungen der beiden Radikale zeigen, kann man im Falle des Amidinyl-Radikals 24g wenigstens teilweise die Konformation des für die H-Abspaltung notwendige Konformation G_1 annehmen.

Im methylin-Adukt 24h kann wegen der Zunahme der sterischen Wechselwirkungen zwischen tert-Butyl- und Methylinamino-substituenten die Konformation G_1 nicht realisiert werden.

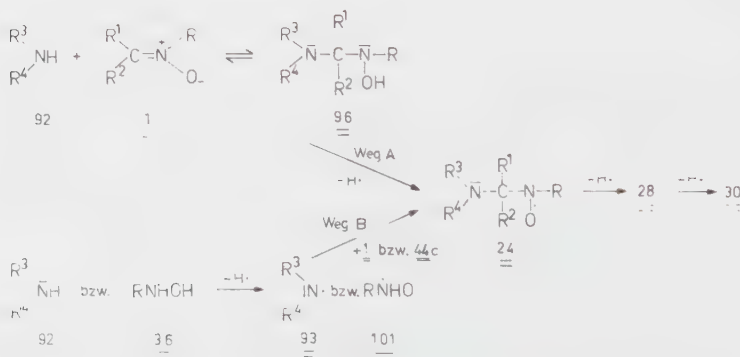
Somit kommt es zur Abspaltung des Phenylradikals aus der sterisch günstigeren Konformation G_2 .

Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen an diesen Systemen haben gezeigt, daß in den meisten Fällen die "Primärradikale" der Struktur 24 nachgewiesen werden konnten.

Besteht die Möglichkeit der weiteren Dehydrierung, so konnten aus ihnen die "Sekundärradikale" der Struktur 30 erzeugt werden. Hierbei muß die Bildung der Amidin-N-oxide 28 als Zwischenprodukte angenommen werden.



Für die Bildung der Primärradikale der Struktur 24 kann der Weg A über das nur indirekt nachgewiesene Zwischenprodukt 96 angenommen werden (siehe S. 46 ff).



Prinzipiell ist aber auch der Weg B möglich. Nach der Oxidation der eingesetzten Amine bzw. Hydroxylamine zu den entsprechenden

Aminyl- bzw. Aminyl-N-oxid-radikalen erfolgt in einem zweiten Reaktionsschritt durch eine "Spin-trap"-Reaktion durch Nitro-ne 1 oder Azomethine 44 die Bildung der Primärradikale 24. Zumindest für die Reaktion der Amine erscheint dieser Weg aus energetischen Gründen unwahrscheinlich.

Für das Auftreten der Sekundärradikale 30 ist es unerheblich, ob das Zwischenprodukt 24 im Verlauf einer "Spin-trap"-Reaktion^{45,46} oder durch Oxidation des Zwischenproduktes 96 gebildet wurde.

Entscheidend für die durchgeführten Umsetzungen in Gegenwart eines Oxidationsmittels wie PbO₂ ist, daß das Auftreten der Radikale der Struktur 24 die Reaktion einen anderen Verlauf nehmen läßt, als sie ohne Zusatz von Oxidationsmitteln nimmt.

Die Bildung der Radikale 24 scheint die Gleichgewichtsreaktion (Weg A) in die Richtung zu verschieben, die unter weiteren Dehydrierungsschritten über die Nitrone 28, wenn möglich, zur Bildung der Amidinyl-N-oxide der Struktur 30 führt.

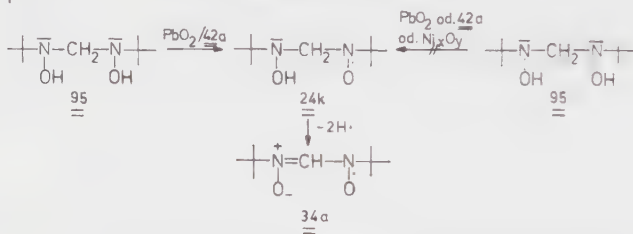
C 2.8 ESR-spektroskopische Untersuchungen bei der Einwirkung von Oxidationsmitteln auf das N.N'-Dihydroxy-N.N'-di-tert-butyl-methandiamin 95 in Benzol unter Lichtausschluß

Die Oxidation der Verbindung 95 (N.N'-Di-tert-butyl-N.N'-dihydroxy-methandiamin) in benzolischer Lösung führte in Gegenwart von PbO₂ oder Nitroso-tert-butan 42a nur zur Bildung des Di-tert-butyl-aminyl-N-oxids.

Dasselbe Radikal konnte gemessen werden, wenn als Oxidationsmittel Nickelperoxid verwendet wurde. Hierbei traten noch einige weitere sehr kurzlebige Radikale auf, über deren Strukturen

keine Aussagen gemacht werden können.

Allein in Gegenwart von PbO_2 und einem großen Ueberschuß an Nitroso-tert-butan 42a konnte das Primärradikal der Struktur 24k mit den Kopplungskonstanten $a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 14.87 \text{ G}$, $a_{\text{Amin}}^{\text{N}} = 1.75 \text{ G}$ und $a_{\beta\text{-H}}^{\text{H}} = 9.25 \text{ G (2H)}$ gemessen werden.

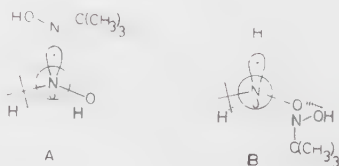


Der relativ hohe Wert der β -Protonenkopplungskonstante liegt in der Größenordnung derjenigen der vergleichbaren Primärradikale 24b - 24e (vergl. Tabelle 6, S. 57).

Dasselbe gilt für den Wert der Kopplungskonstante des Aminostickstoffkernes im Radikal 24k.

Diese Ergebnisse implizieren, daß auch für die Konformation des Radikals 24k nicht die sterisch günstigste (Newman-Projektion A), sondern hauptsächlich eine Konformation B verwirklicht sein sollte, in der in analoger Weise zu den Radikalen 24b - 24e mit der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke gerechnet werden muß, welche hier allerdings zur Ausbildung eines Sechsringes führt.

Das Auftreten eines pyramidal gebauten Aminyl-N-oxid-stickstoffatoms wird vorausgesetzt.



Nach längerem Schütteln des Reaktionsgemisches, im gegen Licht-
einwirkung geschützten ESR-Rohr, konnte die Bildung des N.N'-
Di-tert-butyl-formamidinyl-N.N'-dioxidradikals 34a, gebildet
durch weitere Dehydrierung des Radikals 24k, beobachtet werden.
Das Auftreten dieses Radikals 34a spricht ebenfalls für das
Vorliegen einer Konformation B für das Radikal 24k, da aus ener-
getischen Gründen eine weitere Dehydrierung des Radikals 24k
nur aus dieser Konformation - eine C-H-Bindungsachse steht paral-
lel zum p-Orbital des Aminyl-N-oxid-stickstoffatoms - mög-
lich ist.

Die ermittelten Kopplungskonstanten $a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 6.6 \text{ G}$ für zwei äqui-
valente Stickstoffkerne, sowie die Protonenkopplungskonstante
 $a_{\text{R}}^{\text{H}} = 4.13 \text{ G}$ für ein Proton lassen neben dem Intensitätsverhält-
nis von 1:2:3:2:1 für die fünf beobachteten Dublettaufspaltun-
gen des ESR-Signals auf das Vorliegen der hochsymmetrischen
Verbindung 34a schließen.

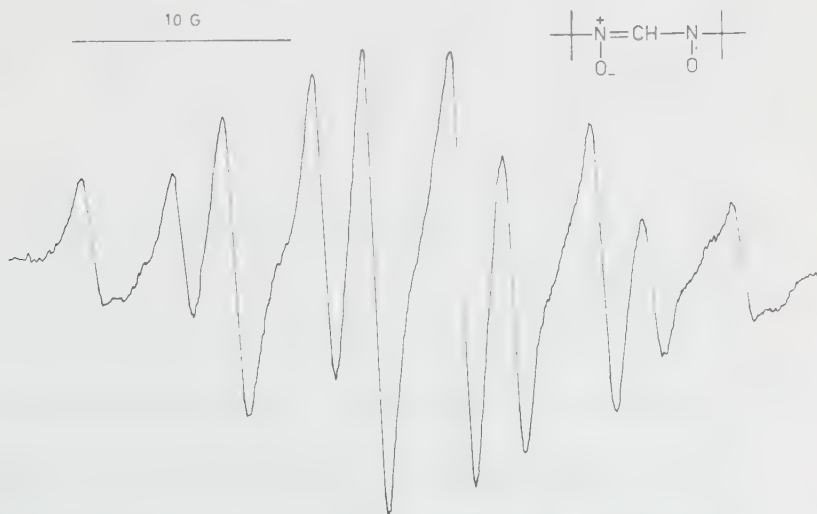
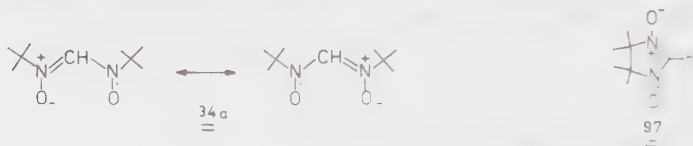


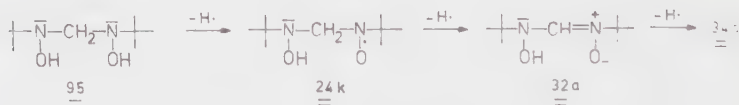
Abbildung 13 ESR-Spektrum des Radikals 34a in Benzol

Die gefundenen Kopplungskonstanten für das Radikal 34a sind außerdem vergleichbar mit denen des cyclischen Amidinyl-N.N'-dioxids 97 ($a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 7.26 \text{ G (2N)}$, $a_{\beta\text{-H}}^{\text{H}} = 3.44 \text{ G (1H)}$)⁴⁷⁾

Da der gemessene g-Faktor von 2.00669 für das Radikal 34a ebenfalls in den Erwartungsbereich für Amidinyl-N.N'-dioxide fällt,⁴⁸⁾ kann für das Radikal 34a mit Sicherheit die Struktur eines acyclischen Amidinyl-N.N'-dioxids angenommen werden.



Die auf diese Art und Weise gelungene erstmalige Darstellung eines acyclischen Amidinyl-N.N'-dioxids läßt vermuten, daß bei der weiteren Dehydrierung des Primärradikals 24k die Zwischenstufe des N'-Hydroxy-N.N'-di-tert-butyl-formamidin-N-oxids 32a durchlaufen wurde.

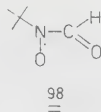


Interessanterweise läßt sich das Primärradikal 24k aus der Verbindung 95 nur in Gegenwart von PbO_2 und Nitroso-tert-butan 42a nachweisen.

Es ist wenig wahrscheinlich, daß hierfür sterische Gründe ausschlaggebend sind, welche es dem kompakten PbO_2 -Molekül erschweren würden, eines der N-Hydroxywasserstoffatome aus der Verbindung 95 abzulösen.

Bekanntlich besitzt das Nitroso-tert-butan 42a gute Elektronenacceptoreigenschaften. Vielleicht ist es deswegen für die

Oxidation der Verbindung 95 zum Radikal 24k besser geeignet als PbO_2 . Nach einigen Stunden konnte die Bildung des schon beschriebenen Radikals der Struktur 30e (N.N'-Di-tert-butylformamidinyl-N-oxid) im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Daneben konnte aus dem Reaktionsgemisch ein farbloser Feststoff isoliert werden, der nach erneuter Oxidation in benzolischer Lösung mit PbO_2 ein intensives ESR-Signal ergab, dem die Kopplungskonstanten $a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 7.0 \text{ G (1H)}$ und $a_{\text{H}}^{\text{H}} = 1.35 \text{ G (1H)}$ entnommen werden konnten. Bei diesem Radikal handelt es sich um das N-tert-Butyl-N-formyl-aminyl-N-oxid 98⁴¹⁾.



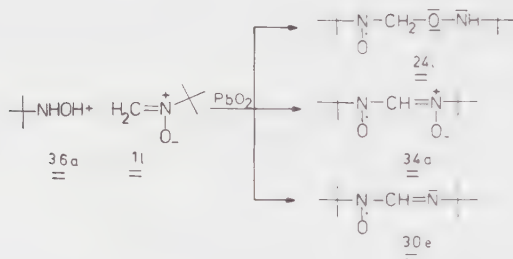
C 2.9 ESR-spektroskopische Untersuchungen bei der Einwirkung von tert-Butylhydroxylamin 36a auf das N-Methylen-tert-butylamin 44c bzw. auf das N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid 11 in Gegenwart von PbO_2 in Benzol

Eine ca. 10^{-2} molare benzolische Lösung des Nitrons 11 wurde zusammen mit einem mehrfachen Ueberschuß an tert-Butylhydroxylamin 36a in Gegenwart von PbO_2 im abgeschmolzenen ESR-Rohr geschüttelt.

Innerhalb weniger Stunden konnte das Auftreten mehrerer Radikalarten nacheinander beobachtet werden.

Zunächst wurde die Bildung eines Radikals mit den Kopplungskonstanten $a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 13.25 \text{ G}$ und $a_{\beta\text{-H}}^{\text{H}} = 3.5 \text{ G (2H)}$ beobachtet, dem die Struktur 24l zugewiesen wird.

Die im Radikal 24l gemessene Kopplungskonstante für die beiden β -Wasserstoffatomkerne ist gegenüber derjenigen für das vergleichbare Radikal 24d (Tabelle 6) um nahezu 5.5 Gauss kleiner. Diejenige des Aminyloxidstickstoffkerns hat sich um nahezu zwei Gauss verringert.



Das Fehlen einer zweiten Stickstoffkopplungskonstante bedeutet, daß der Aminostickstoffatomkern so weit vom radikalischen Zentrum entfernt sein sollte, daß eine merkliche Spindichte an diesem Atomkern wegen der verringerten Ueberlappungsmöglichkeit der Orbitale nicht feststellbar ist.

Diese Tatsache spricht für das Vorliegen der Struktur 24l, in der zwischen die Kohlenstoff-Aminostickstoff-Bindung ein Sauerstoffatom eingeschoben ist, dessen größere Elektronegativität gegenüber einem Stickstoffatom zusätzlich für die Verringerung der Spindichte am Aminyl-N-oxid-stickstoffatomkern verantwortlich zu machen ist.

Die Größe der Kopplungskonstanten für β -Wasserstoffatomkerne hängt von der relativen Lage der C-H-Bindungsachsen zum p-Orbital des Aminyl-N-oxid-stickstoffatoms ab.

Der gegenüber dem Radikal 24d festgestellte stark erniedrigte Wert für $a_{\beta\text{-H}}^{\text{H}}$ impliziert, daß die Ueberlappung der C-H-Bindungsachsen mit dem p-Orbital im Radikal 24l gegenüber 24d viel we-

niger gut sein muß.

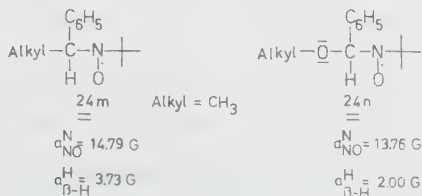
Wird in Analogie zum Radikal 24d für das Radikal 24l ebenfalls die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung angenommen, dann sollten sich die β -Protonenkopplungskonstanten wegen der verschiedenen Diederwinkel zwischen den C-H-Bindungsachsen und dem p-Orbital als Folge der Fünfringkonformation für das Radikal 24d und der Sechsringkonformation für das Radikal 24l unterscheiden.

Die Verringerung der β -Protonenkopplungskonstante in 24l kann auch ohne die Annahme der Wasserstoffbrücke, allein auf Änderungen in den Konformationen beim Uebergang vom Radikal 24d zum Radikal 24l, verstanden werden.

Wahrscheinlicher ist allerdings, daß die Einführung eines Heteroatoms zwischen die α -Kohlenstoff-Aminstickstoff-Bindung für die Unterschiede in den Kopplungskonstanten der Radikale 24l und 24d verantwortlich ist.

Die Arbeiten von Bluhm an ähnlichen Systemen haben gezeigt⁴⁶⁾, daß der Wert der β -Protonenkopplungskonstanten eindeutig vom Substituenten am α -Kohlenstoffatom der Aminyl-N-oxidradikale abhängt.

Beim Vergleich dieser Kopplungskonstanten von alkyl-substituierten Radikalen 24m gegenüber alkoxy-substituierten Radikalen 24n ist eine ähnlich starke Verringerung der β -Protonenkopplungskonstanten festzustellen.



Nach wenigen Minuten kräftigem Schütteln des Reaktionsgemisches im abgeschmolzenem ESR-Rohr war das Signal dieses Radikals verschwunden.

Jetzt konnte das ESR-Signal des Amidinyl-N.N'-dioxids 34a gemessen werden, welches über wenige Stunden stabil war. Es konnte bezeichnenderweise nur in konzentrierten Lösungen des Nitrone 11 in Gegenwart eines großen Ueberschusses an tert-Butylhydroxylamin 36a erzeugt werden.

Nach einigen Stunden konnte die Bildung des schon bekannten Radikals 30e mit den in der Tabelle 7 angegebenen Kopplungskonstanten nachgewiesen werden.^{35,9e)}

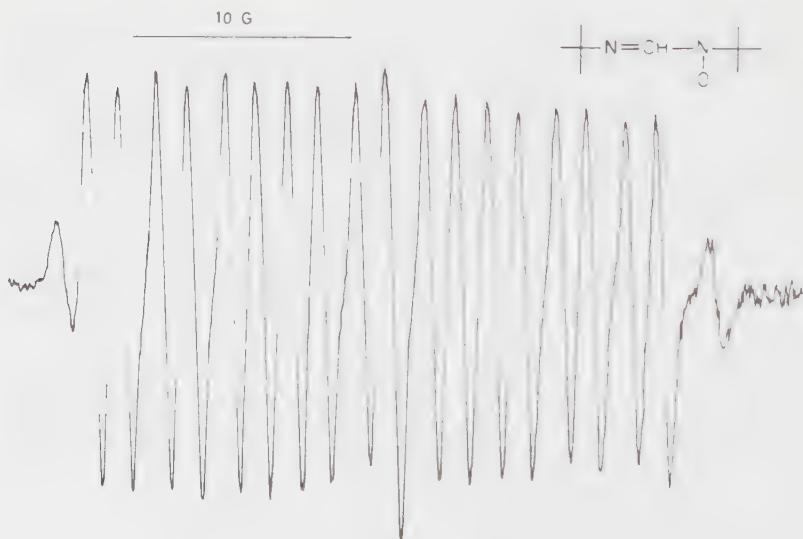


Abbildung 14 ESR-Spektrum des Radikals 30e in Benzol, verunreinigt durch Di-tert-butyl-aminyl-N-oxid. Daneben konnte aus dem Reaktionsgemisch ein farbloser Feststoff isoliert werden, der nach erneuter Oxidation mit PbO_2

Aus dem Reaktionsgemisch konnte wiederum ein farbloser Feststoff isoliert werden, dessen Oxidation mit PbO_2 in Benzol zum ESR-Signal des Radikals 98 führte.

C 2.10 Präparative Untersuchungen der Reaktion des Nitrons 11 mit tert-Butylhydroxylamin 36a in Gegenwart von PbO_2 in Benzol

Um einen näheren Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erhalten, wurde eine benzolische Lösung äquimolarer Mengen Nitron 11 und Hydroxylamin 36a in Gegenwart einer zur Bildung des Nitrons 32a ausreichenden Menge PbO_2 unter Stickstoffatmosphäre gerührt.

Das anfangs schwarze Reaktionsgemisch hatte sich nach mehrstündigem Rühren entfärbt. Der farblose Rückstand wurde abgesaugt. Die Oxidation einer Probe des abgesaugten Feststoffes in Benzol mit PbO_2 ergab das ESR-Signal des Amidinyl-N.N'-dioxids 34a.

Die massenspektrometrische Untersuchung des isolierten Gemisches zeigte, daß dieses aus einer leichter flüchtigen Komponente mit dem Massenpeak ($M^+ = 187 \text{ m/e}$) und einer sehr viel schwerer flüchtigen Komponente (siehe weiter unten) mit viel höherem Molekulargewicht bestand.

Bei der leichter flüchtigen Komponente handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um das N'-Hydroxy-N.N'-di-tert-butyl-formamidin-N-oxid 32a.

Bei der versuchten Isolierung derselben durch Umkristallisieren aus Benzol/n-Pentan zersetzte sich die Verbindung.

ESR- und Massenspektrum waren danach nicht reproduzierbar.

Stattdessen konnte nach Oxidation des nach dem Umkristallisieren erhaltenen farblosen Feststoffes mit PbO_2 in Benzol das ESR-Signal des N-tert-Butyl-N-formyl-aminyl-N-oxids 98 nachgewiesen werden.

Das Massenspektrum zeigt Peaks bei 438, 439, 440 und 322, 323, 324, sowie 266, 267 und 268 Masseneinheiten an.

Nach diesen Ergebnissen und den weiteren durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen (^1H -NMR-Spektrum und CHN-Analyse) muß es sich bei der Verbindung 98A um einen Blei-Chelat-Komplex der abgebildeten Struktur handeln, in dem das Verhältnis Metallatom/organischer Molekülteil 1:2 beträgt.

Das IR-Spektrum zeigt eine nach tiefen Wellenzahlen (1590 cm^{-1}) verschobene Carbonylabsorptionsbande an.

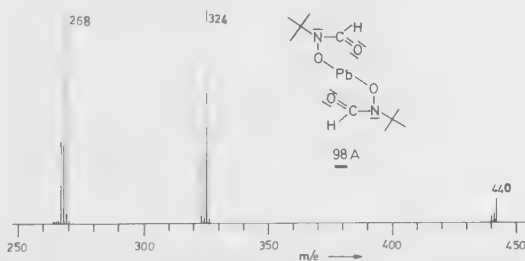


Abbildung 15 Massenspektrum der Verbindung 98A

C 2.11 Diskussion eines Reaktionsmechanismus für die Umsetzungen des N-Methylen-tert-butylamins 44c und des N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid 11 mit tert-Butylhydroxylamin 36a in Benzol bei Anwesenheit von PbO_2

Im Gegensatz zu Aminen besitzen Hydroxylamine zwei nucleophi-

le Zentren, die es ihnen erlauben, sowohl über den Stickstoff als auch über den Sauerstoff mit elektrophilen Verbindungen zu reagieren.

Der Angriff über den Stickstoff läßt in einer Gleichgewichtsreaktion aus tert-Butylhydroxylamin 36a und dem Nitron 11 die Verbindung 95 entstehen, was schon gezeigt werden konnte.

Für den Angriff des Hydroxylamins 36a über das Sauerstoffatom kann in analoger Weise eine Gleichgewichtsreaktion angenommen werden, was zur Verbindung 99 führen sollte. (Formelschema S. 79)

Die Isolierung der Verbindung 99 ist bisher noch nicht gelungen. Ihre intermediäre Bildung kann aus dem Auftreten des Radikals 24l geschlossen werden, welches durch Oxidation des Zwischenproduktes 99 erzeugt worden sein kann.

Der aus dem Reaktionsgemisch in großer Ausbeute isolierte Bleikomplex legt nahe, daß er durch den Zerfall des Zwischenproduktes 99 in N-tert-Butyl-N-hydroxyformamid 100 und tert-Butylamin 92c und nachfolgender Komplexbildung des Formamids durch die anwesende Bleiverbindung entstanden sein kann.

Die Bleiverbindung 98A ist keineswegs durch Oxidation des Nitrons 11 mit PbO₂ darstellbar, wie spezielle Untersuchungen ergeben haben.

Der Zerfall des Radikals 24l kann aber auch zum Ausgangsnitron 11 und zum relativ stabilen N-tert-Butyl-aminyl-N-oxidradikal 101 führen.

Umgekehrt ist die Bildung des Radikals 24l aus diesen Komponenten im Sinne einer "Spin-trap"-Reaktion denkbar.

Die Oxidation der Verbindung 95 sollte zur Bildung des Aminyl-N-oxidradikals 24k führen, welches jedoch im Reaktionsverlauf, möglicherweise aus Gründen der geringen Konzentration, nicht

Allein in Gegenwart von Nitroso-tert-butan 42a und PbO_2 konnten in benzolischen Lösungen der Verbindung 95 neben den Radikalen 24k, 34a und 30e der Blei-Komplex 98A nachgewiesen werden.

Diese Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß die Oxidation der Verbindung 95 erst in Gegenwart von Nitroso-tert-butan 42a und PbO_2 möglich wird, was wohl nicht nur mit sterischen Gesichtspunkten erklärt werden kann.

Da das Nitroso-tert-butan bei der Umsetzung von tert-Butylhydroxylamin 36a mit dem Nitron 11 nicht von vornherein in der Reaktionslösung vorhanden ist, sondern aus der Verbindung 36a durch Oxidation mit PbO_2 erst gebildet werden muß, ist auch verständlich, warum der nucleophile Angriff des tert-Butylhydroxylamins am Nitron 11 über den Sauerstoff zum reaktionsbestimmenden Schritt wird, wie die großen Ausbeuten an Bleiverbindung 98A bestätigen.

Die Bildung des Radikals 24k kann allerdings auch als "Spin-trap"-Reaktion von tert-Butyl-aminyl-N-oxidradikalen 101 an das Nitron 11 verstanden werden, zumal tert-Butylhydroxylamin 36a und Nitron 11 mit der Verbindung 95 im Gleichgewicht stehen und damit, wenn auch manchmal in geringer Konzentration, immer anwesend sind.

Da die Bildung des Amidinyl-N.N'-dioxidradikals 34a aus dem Radikal 24k nur bei Anwesenheit großer Mengen an Nitroso-tert-butan 42a und PbO_2 im Falle einer benzolischen Lösung von 95 oder großer Mengen von tert-Butylhydroxylamin 36a in Gegenwart von Nitron 11 und PbO_2 beobachtet werden konnte, ist anzunehmen, daß bei der Bildung einer ausreichenden Menge Nitroso-tert-butan 42a die Dehydrierung des Radikals 24k mit der Bildung der Verbindung 99 in Konkurrenz tritt.

Die Bildung der Radikale 24l, 34a und 30e aus den benzolischen Reaktionsgemischen von N-Methylen-tert-butylamin 44c und einem großen Ueberschuß an tert-Butylhydroxylamin 36a in Gegenwart von PbO₂ läßt sich in der oben beschriebenen Weise erklären, da sich aus den Produkten 44c und 36a über die Zwischenverbindung 94 das Nitron 11 bildet, welches mit noch vorhandenem Hydroxylamin 36a unter oxidierenden Bedingungen in der beschriebenen Weise reagiert.

C 3.0 ESR-spektroskopische und präparative Untersuchungen am 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxid 6 bei der Einwirkung schwach nucleophiler Verbindungen

Die beobachtete Zersetzungstendenz des acyclischen N'-Hydroxy-N.N'-di-tert-butyl-formamidin-N-oxids 32a in Lösung war zweifellos die Ursache für die nicht gelungene Reindarstellung dieser Verbindung.

Die Tatsache, daß cyclische Vertreter dieser Substanzklasse beschrieben worden sind¹⁰⁾, ließ hoffen, daß ein Kompromiß zwischen acyclischer und cyclischer Struktur ein denkbarer Weg zur Darstellung offenkettiger Verbindungen dieser Substanzklasse sein könnte.

Ein Molekülteil der N'-Hydroxy-amidin-N-oxide wurde deshalb in einem Ringsystem fixiert, welches wenig geneigt sein sollte, Umlagerungsreaktionen einzugehen.

Um die Reaktionsbereitschaft des für die Umsetzungen mit primären Hydroxylaminen einzusetzenden Nitrons ähnlich günstig wie beim Nitron 11 zu halten, sollte das in der α -Position sterisch ungehinderte 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxid 6 der geeignete Reaktionspartner sein.

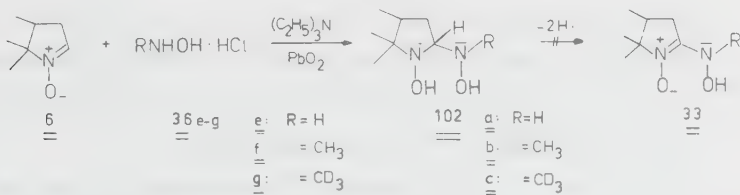
C 3.1 Präparative Untersuchungen bei der Einwirkung primärer aliphatischer Hydroxylamine auf das 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxid 6 in Gegenwart von PbO_2 in Benzol

Das Nitron 6 wurde in Gegenwart der Hydrochloride der aliphatischen Hydroxylamine 36e - 36g im fünffachem Ueberschuß unter Zugabe einer äquimolaren Menge Triäthylamin als Hilfsbase in Benzol kurze Zeit gerührt.

Danach wurde PbO_2 in einer Menge zugegeben, welche für die Oxidation zu den Nitronen 33 ausreichend bemessen war.

Nach längerem Rühren hatte sich das anfangs dunkel gefärbte Reaktionsgemisch entfärbt. Der abfiltrierte Rückstand bestand in der Hauptsache aus Bleihydroxid und Triäthylaminhydrochlorid. Aus den benzolischen Phasen konnten farblose Feststoffe isoliert werden, welche aus Benzol/n-Pentan umkristallisiert wurden.

Alle spektroskopischen Daten sprechen für das Vorliegen der 2-(N'-Hydroxy-N'-alkyl)aminoderivate des Nitrons 6 (102a - 102c). Es handelt sich demzufolge nicht um die Produkte 33, deren Bildung aus 102 durch weitere Dehydrierungsschritte offensichtlich nicht stattgefunden hat.



Die Massenspektren zeigen nur bei hoher Verstärkung den Molekularpeak. Der intensivste Peak ($m/e = 127$) ist identisch mit

der Masse des Ringgerüstes, was auf eine hohe Abspaltungstendenz der exocyclischen Hydroxylaminkomponente hinweist.

Die IR-Spektren zeigen eine intensive breite O-H-Schwingungsabsorptionsbande bei 3200 cm^{-1} . Die Absorptionsbande der N-O-Streckschwingung des Pyrrolin-N-oxids bei 1240 cm^{-1} ist ebenso verschwunden wie die intensive Bande bei 1565 cm^{-1} , die der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungsvalenzschwingung zugeordnet werden kann.

Die Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung 102a war nicht möglich, da sich dieselbe in Lösung sofort unter Abspaltung von unsubstituiertem Hydroxylamin 36e in das Nitron 6 umwandelte.

Die Struktur dieser Verbindung stützt sich deswegen in erster Linie auf die CHN-Analyse und die Analogie zu den Verbindungen 102b und 102c. Diese beiden N,N'-Dihydroxy-methandiaminderivate zeigen eine weniger stark ausgeprägte Tendenz zur Abspaltung der exocyclischen Hydroxylaminkomponente.

Die ^1H -NMR-Spektren lassen eindeutige Rückschlüsse auf das Vorliegen der Strukturen 102b und 102c zu.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 102b in C_6D_6 (Standard TMS) zeigt einen verbreiterten Peak bei $\delta = 10.0\text{ ppm}$ für zwei Protonen an, die sich durch Schütteln mit D_2O austauschen lassen.

Im IR-Spektrum wird bei 3200 cm^{-1} eine intensive, breite Absorptionsbande gefunden. Demzufolge ist die Zuordnung des NMR-Signals für zwei N-OH - Protonen zulässig.

Interessant ist die chemische Verschiebung und die Aufspaltung eines NMR-Signals für nur ein Proton, das im Spektrum der Verbindung 6 bei $\delta = 6.56\text{ ppm}$ und im Spektrum der Verbindung 102b bei $\delta = 3.90\text{ ppm}$ gefunden wird.

Im Falle der Verbindung 6 handelt es sich offensichtlich um das

Signal des in der 2-Position befindlichen Protons, welches auf Grund der benachbarten Nitrongruppierung sehr schlecht abgeschirmt ist, und deshalb bei relativ niedrigem Feld absorbiert.

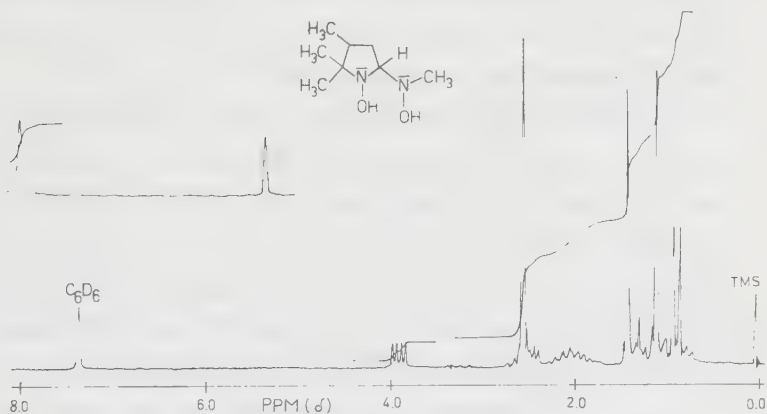


Abbildung 16a $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 102b in C_6D_6 .

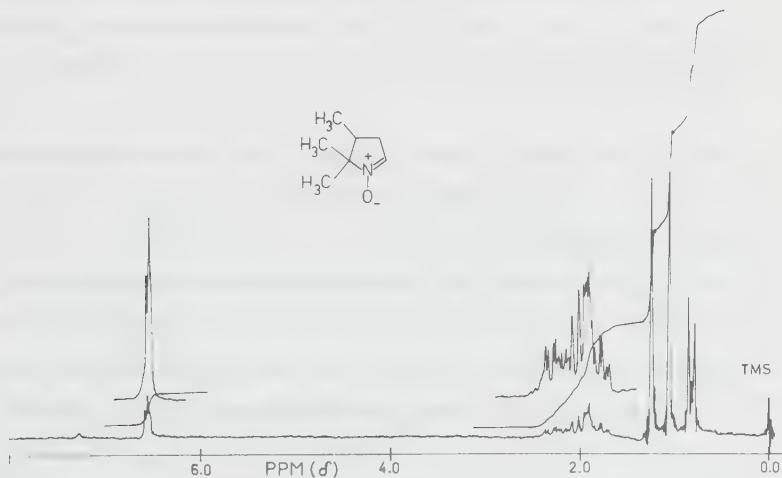


Abbildung 16b $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 6 in C_6D_6 .

Mit den beiden Methylenprotonen in der 3-Position des 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxids, welche elektronisch viel besser abgeschirmt sind, und deswegen im NMR-Spektrum bei sehr viel höherem Feld gefunden werden sollten, steht das weniger gut abgeschirmte Proton in Spin-Spin-Wechselwirkung. Demnach bilden diese drei Protonen ein ABX-System.³²⁾

Die Aufspaltung des Protonensignals für das Proton in der 2-Position durch Wechselwirkung mit den beiden 3-ständigen Protonen ist allerdings außerordentlich gering und dürfte in der Größenordnung von 1 - 2 Hz liegen.

Das im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 102b bei $\delta = 3.90$ ppm auftretende Signal für ein Proton zeigt demgegenüber eine deutliche Quartettaufspaltung im Intensitätsverhältnis 1:1:1:1.

Infolge der Aufhebung der Doppelbindung und des damit entfallenden großen Elektronenzuges durch die Nitrongruppe bei Addition von Methylhydroxylamin an das Nitron 6 wird die Abschirmung des in der 2-Position befindlichen Protons in der Verbindung 102b gegenüber derjenigen der Verbindung 6 sehr viel besser.

Es ist aus diesem Grunde zulässig, das Protonensignal bei $\delta = 3.90$ ppm im NMR-Spektrum der Verbindung 102b dem 2-ständigen Proton zuzuordnen.

Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen dieses Protons und den beiden in der 3-Position des Ringgerüsts befindlichen, ist dennoch so groß, daß das ABX-System beim Uebergang von der Verbindung 6 zur Verbindung 102b für diese Protonen erhalten bleibt.

Diese Tatsache äußert sich hier in der durch Spin-Spin-Wechselwirkung hervorgerufenen großen Quartettaufspaltung dieses Pro-

tonensignals.

Die gegenüber der Aufspaltung des Protonensignals im NMR-Spektrum der Verbindung 6 viel größere Quartettaufspaltung eines äquivalenten Protonensignals im NMR-Spektrum der Verbindung 102b zeigt, daß hier eine größere Spin-Spin-Wechselwirkung der drei ABX-Protonen vorliegen muß, was auf Unterschiede in den Konformationen der Verbindungen 6 und 102b zurückgeführt werden kann.

Das Singulett bei $\delta = 2.55$ ppm (Abb. 16a) zeigt drei äquivalente Protonen an.

Es handelt sich eindeutig um die Methylprotonen der exocyclischen Hydroxylaminkomponente, was sich durch das Fehlen eines äquivalenten Singuletts im ^1H -NMR-Spektrum der in dieser Position deuterierten Verbindung 102c beweisen läßt.

Die noch vorhandenen Signale zeigen für beide Verbindungen sowohl vom Aufspaltungsmuster als auch für die Zahl der koppeln- den Protonen nahezu Identität an. Geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen für die Lage der einzelnen Signale wird beobachtet.

Im Bereich von ca. 1.5 - 2.5 ppm wird in den NMR-Spektren bei- dre Verbindungen ein Multiplett gefunden.

Das ^1H -NMR-Signal der in der 4-Position befindlichen Methylgrup- pe, welches von dem in dieser Position ebenfalls vorhandenem Proton in ein Dublett aufgespalten werden sollte, wird im Spek- trum der Verbindung 6 bei $\delta = 0.81$ ppm gefunden ($I_{AB} = 3$ Hz). Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 102b wird dieses Signal bei $\delta = 0.88$ ppm ($I_{AB} = 3$ Hz) gefunden.

Interessanterweise sind die chemischen Verschiebungen der bei- den in der 5-Position befindlichen Methylgruppen für beide Ver- bindungen nicht gleichgroß, wie das Auftreten zweier Singuletts

bei $\delta = 1.04$ und $\delta = 1.23$ ppm für die Verbindung 6 und $\delta = 1.10$ und $\delta = 1.42$ ppm für die Verbindung 102b für jeweils drei Protonen zeigen.

Die Umsetzungen mit tert-Butylhydroxylamin und aromatischen Hydroxylaminen führten zu keinen analogen Verbindungen.

Tert-butylhydroxylamin 36a reagiert aus sterischen Gründen sehr viel schlechter als beispielsweise Methylhydroxylamin 36f.

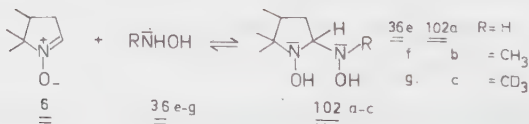
Aromatische Hydroxylamine sind für diese Additionsreaktionen sicher nicht genügend nucleophil.

Zum Bildungsmechanismus der Verbindungen 102a - 102c ist zu bemerken, daß hier, wie im analogen Fall der Verbindung 95, die Bildung der Verbindungen 102a - 102c in einer Gleichgewichtsreaktion aus den Komponenten 6 und 36e - 36g angenommen werden muß.

Dabei zeigt sich, daß in Benzol das Gleichgewicht mehr auf der Seite der Additionsverbindungen 102b und 102c liegt.

In verschiedenen anderen Lösungsmitteln wird dieses Gleichgewicht mehr oder weniger stark in Richtung der Ausgangsprodukte verschoben. Für das N-Hydroxypyrrolidin 102a gilt dies auch für Benzol als Lösungsmittel, wie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt haben.

Die Verbindung 102b konnte aus den Ausgangskomponenten 6 und 36f ohne Zusatz von PbO_2 in Benzol synthetisiert werden.



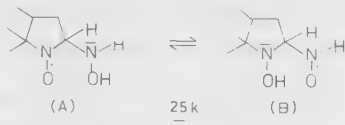
C 3.2 ESR-spektroskopische Untersuchungen an den 4.5.5-Tri-
methyl-N-hydroxy-pyrrolidinen 102a - 102c in Benzol
oder Toluol in Gegenwart von Oxidationsmitteln

Durch Oxidation der Verbindungen 102a - 102c in Benzol mit PbO_2 konnten keine einheitlichen Radikale erhalten werden, wie die sehr komplexen ESR-Spektren zeigen.

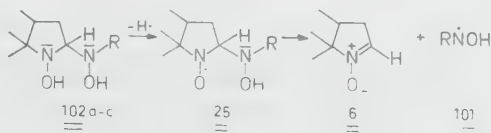
Selbst in Toluol bei tiefen Temperaturen (-90°C) konnten nach Oxidation der Verbindungen 102b - 102c mit PbO_2 keine interpretierbaren ESR-Spektren erhalten werden.

Eine Ausnahme bildete die Verbindung 102a, die sich in Benzol in Gegenwart von PbO_2 zum Primärradikal 25k (Tabelle 8) oxidierten ließ.

Für das Radikal 25k können die beiden tautomeren Strukturen (A) und (B) angenommen werden. Obwohl keine direkten Beweise vorliegen, erscheint die Struktur (A) wahrscheinlicher. Dieses Radikal sollte jedenfalls stabiler sein als (B).



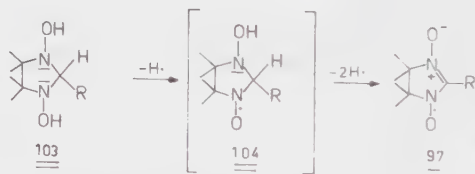
Bei der Oxidation von 102b und 102c dürften auch hier primär Radikale vom Typ 25 entstehen, welche aber wegen der großen Abspaltungstendenz der Gruppe R-N(OH)- nicht beständig sind.



Das Verhalten der Verbindungen 102b und 102c gegenüber Oxidationsmitteln wird noch dadurch kompliziert, daß prinzipiell

auch die Oxidation an der exocyclischen Hydroxylamin-komponente möglich ist, was zu relativ instabilen Methyl- bzw. Trideuteromethyl-aminyl-N-oxidradikalen führen kann.

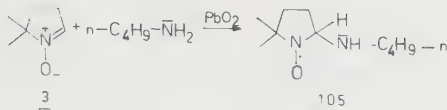
Erst wenn beide Hydroxylamin-gruppierungen in einen Ring eingebaut sind, und damit die Voraussetzungen für die leichte Abspaltung der R-N(OH)-Gruppen entfallen, gelingt die Oxidation zu den recht stabilen cyclischen Amidinyl-N,N'-dioxiden, die von Ullman et al.¹⁰⁾ vor einiger Zeit dargestellt wurden. Das Auftreten der Primärradikale ist hierbei nicht beobachtet worden.



C 3.3 ESR-spektroskopische Untersuchungen bei der Einwirkung primärer und sekundärer Amine auf das 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxid 6 in Gegenwart von Oxidationsmitteln

Die erfolgreich verlaufenen Additionen der Hydroxylamine 36e - 36g an das Pyrrolin-N-oxid 6 unter Bildung der N,N'-Dihydroxymethandiamine der Strukturen 102a - 102c ließ vermuten, daß Amine in analoger Weise, allerdings nur in Gegenwart von PbO_2 , reagieren sollten.

In der Literatur ist bisher allein das Spin-Addukt der Struktur 105 mit den Kopplungskonstanten $a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 13.95 \text{ G}$, $a_{\text{Amin}}^{\text{N}} = 1.88 \text{ G}$ und $a_{\beta\text{-H}}^{\text{H}} = 16.39 \text{ G}$ (1H) beschrieben, welches aus dem 5.5-Dimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxid 3 in Gegenwart von n-Butylamin und PbO_2 erzeugt werden konnte.^{50,51)}



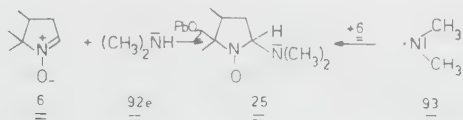
Ca. 10^{-2} molare benzolische Lösungen des Nitrons 6 wurden in Gegenwart verschiedener primärer und sekundärer Amine mit PbO_2 behandelt.

Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionsgemische führten in vielen Fällen zum Nachweis der Aminyl-N-oxidradikale der Struktur 25, welche in der Tabelle 8 zusammengefaßt sind.

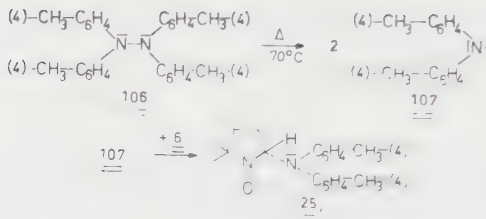
Einige der aufgeführten Radikale wurden statt in Gegenwart von PbO_2 bei Anwesenheit von Nickelperoxid als Oxidationsmittel erzeugt. (z.B. die Radikale 25b, 25d, 25h und 25i)

Das Radikal 25g wurde sowohl durch Einleiten von Dimethylamin-gas in eine benzolische Lösung des Nitrons 6 in Gegenwart von PbO_2 , als auch durch Bestrahlen einer benzolischen Lösung des Nitrons 6 in Gegenwart von Tetramethyl-tetrazen erzeugt.

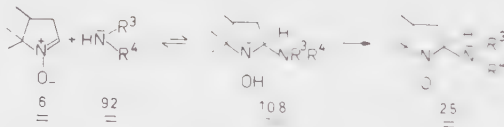
Beim Bestrahlen benzolischer Tetramethyl-tetrazenlösungen mit UV-Licht entstehen Dimethylaminylradikale⁵²⁾, welche vom Nitron 6 in einer "Spin-trap"-Reaktion abgefangen werden.



Das Radikal 25j wurde durch Erwärmen einer benzolischen Lösung von Tetra-para-tolylhydrazin 106 in Gegenwart des Nitrons 6 durch Abfangen der dabei entstehenden Di-para-tolyl-aminylradikale 107 erzeugt.



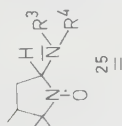
Es ist anzunehmen, daß in Analogie zu den Umsetzungen des Nitrons 11 mit Aminen 92 (Kapitel C 2.2) aus den Aminen 92 und dem Nitron 6 in benzolischer Lösung in einer Gleichgewichtsreaktion Zwischenprodukte der Struktur 108 gebildet werden, die dann durch das Oxidationsmittel zu den Radikalen 25 oxidiert werden.



Die Radikale der Struktur 25 mit einem exocyclischen Aminosubstituenten sind gegenüber den Radikalen 25 mit exocyclischer Hydroxylamingruppe stabiler. Hier ist eine Fragmentierung unter Abspaltung eines Aminylradikals weniger wahrscheinlich, da es gegenüber einem Aminyl-N-oxidradikal weniger gut stabilisiert ist.

In der Reihe der Radikale 25a, 25b und 25c ist neben einer geringen Zunahme der Aminyloxid-Stickstoffkopplungskonstanten a_{NO}^{N} ($13.5 < 13.75 < 14.1$ G) und der Aminostickstoff-Kopplungskonstanten $a_{\text{Amin}}^{\text{N}}$ ($2.38 < 2.6 < 2.75$ G) eine relativ große Abnahme der β -Protonenkopplungskonstante $a_{\beta\text{-H}}^{\text{H}}$ ($13.5 > 11.25 \sim 11.5$ G) zu beobachten.

Diese Werte lassen vermuten, daß die Radikale 25a - 25c in einer Konformation vorliegen, in der das β -Wasserstoffatom quasi-



$\underline{\underline{R}}^3$	$\underline{\underline{R}}^4$	$\underline{\underline{N}}^{\text{N}}_{\text{aNO}}$	$\underline{\underline{N}}^{\text{N}}_{\text{aAmin}}$	$\underline{\underline{H}}^{\text{H}}_{\text{a}\beta\text{-H}}$	$\underline{\underline{H}}^{\text{H}}_{\text{a weitere}}$
<u>25a</u> CH_3	H	13.5	2.38	13.5	----
<u>25b</u> $\text{iso-C}_3\text{H}_7$	H	13.75	2.6	11.25	----
<u>25c</u> $\text{t-C}_4\text{H}_9$	H	14.1	2.75	11.5	----

<u>25d</u> C_6H_5	H	13.75	3.75	11.5	0.45
<u>25e</u> $(3.5)\text{-(t-C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_6\text{H}_5$	H	14.00	3.75	10.75	----
<u>25f</u> 2-Pyridin	H	14.00	3.25	15.5	----

<u>25g</u> CH_3	CH_3	13.75	2.25	13.75	----
<u>25h</u> $\text{iso-C}_3\text{H}_7$	$\text{iso-C}_3\text{H}_7$	13.88	3.00	11.00	----
<u>25i</u> $\text{iso-C}_4\text{H}_9$	$\text{iso-C}_4\text{H}_9$	14.25	1.75	16.00	----
<u>25j</u> $(4)\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	$(4)\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	13.65	3.20	14.9	0.38

<u>25k</u> OH	H	13.2	1.95	11.5	----

Tabelle 8 Kopplungskonstanten der Radikale 25a - 25k in Benzol (Gauss)

axial angeordnet ist, so daß es in einer relativ guten Ueberlappung der α -C-H-Bindung mit dem p-Orbital des Aminyl-N-oxidstickstoffatoms kommt.

Die Bevorzugung der quasi-äquatorialen Positionen in Ringsystemen durch große Substituenten dokumentieren die relativ kleinen Kopplungskonstanten für den Aminostickstoffkern in den cyclischen Verbindungen 25a - 25c.

Die Vergrößerung des Aminosubstituenten in der Reihenfolge 25a < 25b < 25c führt letztlich zu einer Verdrillung der C-H-Bindungsachsen der β -H-Atome gegenüber dem p-Orbital des Aminyloxidstickstoffatoms, was mit einer Verringerung der Kopplungskonstanten für die β -H-Atome in der Reihenfolge der Radikale 25a - 25c einhergeht.

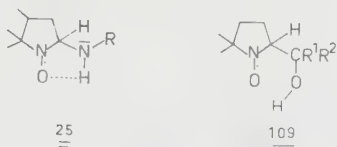
Der leichte Anstieg der Aminostickstoff-Kopplungskonstante spiegelt eine etwas verbesserte Ueberlappungsmöglichkeit zwischen den Orbitalen dieses Stickstoffatoms und dem p-Orbital am Aminyloxidstickstoff wieder.

Ähnliche konformative Unterschiede können für die Radikale 25g und 25h postuliert werden, wie die Änderungen in den Kopplungskonstanten nahelegen.

Die Unterschiede in den Kopplungskonstanten der Radikale 25a und 25g sind so geringfügig, daß hieraus die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen Aminowasserstoffatom und dem Aminyloxidsauerstoffatom im Radikal 25a nicht abgeleitet werden kann. Die Vergrößerung des NH...ON-Abstandes im Radikal 25a ist gegenüber dem Radikal 24c so groß (Dreiding-Modell), daß die Ausbildung einer solchen Brücke hier höchstwahrscheinlich unterblieben ist.

Das steht im Gegensatz zu den 2-hydroxyalkyl-substituierten

Radikalen der Struktur 109⁵¹⁾, in denen die Ausbildung eines Sechsringes den O-H.....ON- Abstand wieder verkleinert.



In allen anderen aufgefundenen Radikalen der Struktur 25 waren keinerlei Gesetzmäßigkeiten in den Kopplungskonstanten zu erkennen. Die vorgefundenen Verhältnisse sind im allgemeinen recht unübersichtlich.

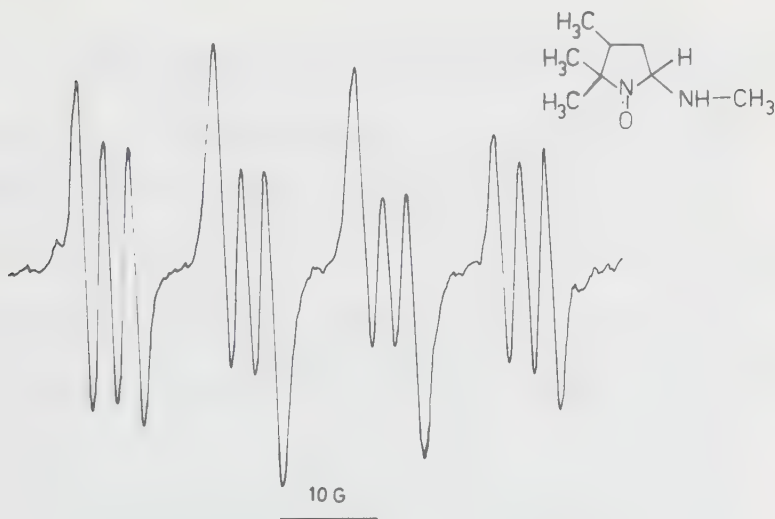


Abbildung 17 ESR-Spektrum des Radikals 25a in Benzol

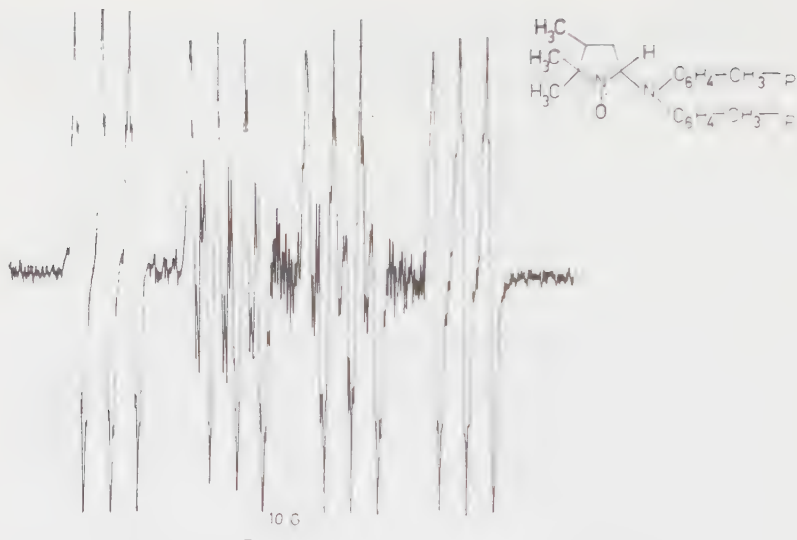


Abbildung 18 ESR-Spektrum des Radikals 24j in Benzol

C 3.4 Umsetzungen des 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxids 6 mit primären und sekundären Aminen in Gegenwart von PbO₂ unter präparativen Reaktionsbedingungen

In eine benzolische Lösung von 10 mMol Nitron 6 wurde über einen Zeitraum von einer halben Stunde ein kräftiger Strom von Methylamingas in Gegenwart einer ausreichenden Menge PbO₂ eingeleitet.

Danach konnte aus der abgetrennten benzolischen Phase nach dem Abdampfen des Lösungsmittels am Rotavapor ein farbloser Feststoff isoliert werden.

Die spektroskopischen Untersuchungen (IR-, ¹H-NMR- und Massenspektrum) und die CHN-Analyse weisen hier auf das Vorliegen eines metallorganischen Komplexes hin.

Im Massenspektrum werden Peaks bei 516, 517, 518 und 361, 362 und 363 Masseneinheiten gefunden, welche die charakteristische Isotopenverteilung des natürlich vorkommenden Bleis wiedergeben.

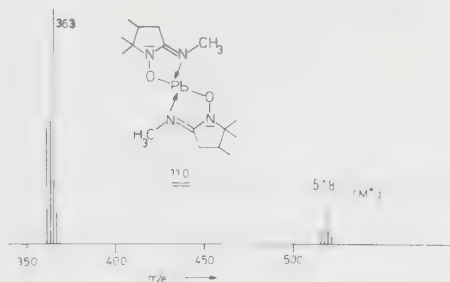


Abbildung 19 Massenspektrum der Verbindung 110

Nach diesen Ergebnissen und den weiteren durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen (¹H-NMR-Spektrum und CHN-Analyse) muß es sich bei der Verbindung 110 um einen Blei-Chelat-Komplex der abgebildeten Struktur handeln, in dem das Verhältnis Metallatom/organischer Molekülteil 1:2 beträgt.

Chelat-Komplexe des zweiwertigen Bleiions sind schon mehrfach beschrieben worden.^{53, 54)}

Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt in CCl₄ die Anwesenheit einer weniger gut abgeschirmten Methylgruppe durch ein Signal bei $\delta = 3.07$ ppm, welches zweifelsfrei der Methylamingruppe in der Verbindung 110 zugeordnet werden kann.

Die Verbindung 110 ist ausgesprochen hydrolyseempfindlich.

Bei Zugabe von Wasser zur benzolischen Komplexlösung fiel augenblicklich Bleihydroxid aus.

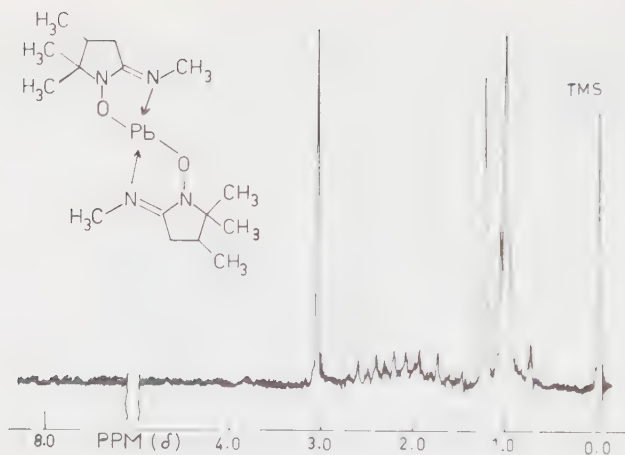
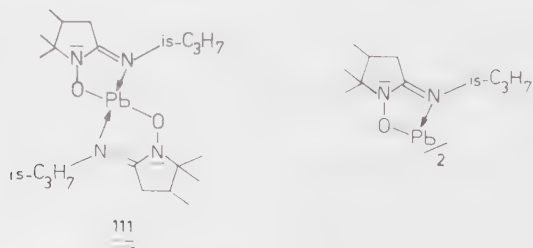


Abbildung 20 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **110** in CCl_4 .

Alle anderen Versuche, aus primären Aminen unter diesen Reaktionsbedingungen Blei-Chelat-Komplexe darzustellen, führten mit Ausnahme des Isopropylamins zu einem anderen Ergebnis.

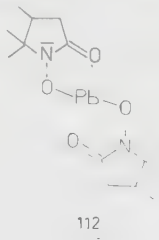
In Gegenwart eines großen Ueberschusses an Isopropylamin konnte aus der benzolischen Lösung des 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxids **6** nach längerem Rühren in Gegenwart von PbO_2 ein Feststoff isoliert werden, der aus zwei Komponenten bestand.

Die massenspektrometrische Analyse zeigt die Bildung des Blei-Chelat-Komplexes der Struktur **111** an.



Daneben konnte im selben Massenspektrum ein zweiter Blei-Komplex nachgewiesen werden, der bei den mit allen anderen Aminen durchgeführten Umsetzungen ausschließlich gebildet worden war.

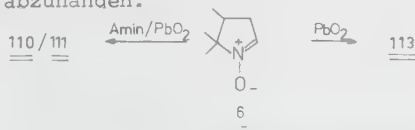
Im Massenspektrum werden zwei charakteristische Peakgruppierungen gefunden, die für das Vorliegen eines Blei-Chelat-Komplexes der Struktur 112, analog zum Bleikomplex 110, sprechen.



Der bei der Umsetzung vom Nitron 6 mit PbO_2 in Gegenwart der verschiedenen anderen Amine isolierten Verbindung 113 kann allerdings nicht die durch das Massenspektrum angezeigte Struktur 112 zukommen.

Die Elementaranalyse zeigt eindeutig an, daß diese Verbindung, die wahrscheinlich eine polymere Struktur besitzt, Blei und organische Molekülteile im Verhältnis 1:1 enthält.

Die Bildung der verschiedenen Blei-Komplexe 111 und 113 scheint vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidationsreaktion des Nitrons 6 zum Pb-Komplex 113 und der "oxidativen Kupplungsreaktion" des Amins an das Nitron 6 zum Pb-Komplex 111 bzw. 110 abzuhängen.



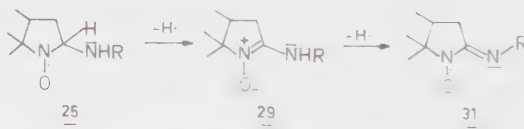
Während bei der Einleitung von gasförmigen Methylamin die Reaktion mit dem Nitron in Richtung des Chelat-Komplexes 110 abläuft, wird der Reaktionsweg in Gegenwart aller anderen Amine

mehr oder weniger stark in die Richtung des Bleikomplexes 112 gelenkt.

C 3.5 Weitere Dehydrierung der Radikale 25 zu den Amidinyl-N-oxidradikalen der Struktur 31

Die Radikale der allgemeinen Struktur 25 sollten wegen des in der β -Position befindlichen Wasserstoffatoms zu den 2-amino-substituierten 4,5,5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxiden 29 dehydrierbar sein.

Aus ihnen sollten im Falle eines weiteren Aminowasserstoffatoms die Amidinyl-N-oxidradikale der Struktur 31 durch weitere Oxidation gebildet werden können.



Tatsächlich konnten die Amidinyl-N-oxidradikale 31 auf diesem Wege dargestellt werden.

R	a_{NO}^{N}	$a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$	$a_{\text{R, weitere}}^{\text{H}}$
<u>31a</u> H	8.85	2.8	4.9 (1H)
<u>31b</u> D	8.85	2.8	nicht aufgelöst
<u>31c</u> CH ₃	8.65	3.45	6.45 (1H) 1.0 (1H)
<u>31d</u> C ₆ H ₅	7.75	3.35	nicht aufgelöst
<u>31e</u> (3.5)-(t-C ₄ H ₉) ₂ -C ₆ H ₃	7.85	3.4	nicht aufgelöst

Table 9 Kopplungskonstanten der Radikale 31a - 31e in Gauss

Das Amidinyl-N-oxidradikal 31c konnte nach längerem Rühren des benzolischen Reaktionsgemisches, aus welchem später der Blei-Chelat-Komplex der Struktur 110 isoliert wurde, beobachtet werden.

Ein gut aufgelöstes ESR-Signal für dieses Radikal wird erhalten, wenn die ca. 10^{-2} molare benzolische Lösung der Verbindung 110 mit PbO_2 behandelt wird.

Die Kopplungskonstanten dieses ESR-Signals liegen mit $a_{NO}^N = 8.65$ G, $a_{Azom.}^N = 3.45$ G für die drei Methylprotonen in der Größenordnung der offenkettigen Amidinyl-N-oxidradikale⁹⁾. Die zusätzlich auftretende Kopplungskonstante von $a_{weitere}^H = 1.0$ G für ein Proton kann einem in der 3-Position befindlichen Proton zugeordnet werden. Hyperfeinaufspaltungen durch γ -Protonen, sind in dieser Größenordnung für Radikale des Typs 114 beobachtet worden.^{50, 51)}

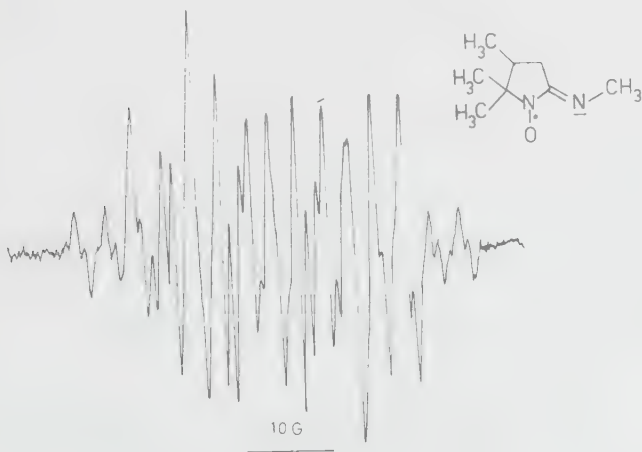


Abbildung 21 ESR-Spektrum des Radikals 31c in Benzol

Mit diesen Kopplungskonstanten konnte das ESR-Signal des Radikals 31c befriedigend rekonstruiert werden.

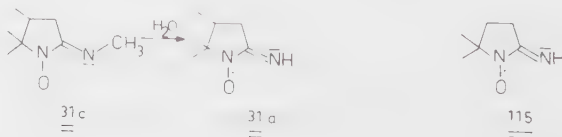
Die Amidinyl-N-oxidradikale der Strukturen 31d und 31e konnten in den Reaktionsgemischen des Nitrons 6 in Gegenwart relativ großer Ueberschüsse an Anilinkomponente und PbO₂ nach längerem Schütteln der ESR-Proben nachgewiesen werden.

Die Verminderung der Amidinyl-N-oxidstickstoff-Kopplungskonstante in den Radikalen 31d und 31e gegenüber derjenigen des Radikals 31c kann mit einer zunehmenden Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den Phenylkern begründet werden, was die sehr großen Linienbreiten der ESR-Signale unterstreichen, die leider keinerlei Feinstruktur zeigen.

Der Zusatz von Wasser zu einer Probe des Radikals 31c, das aus dem Pb-Komplex 110 und PbO₂ in Benzol erhalten worden war, ergab überraschenderweise das Radikal 31a.

Die in der Tabelle 9 für dieses Amidinyl-N-oxidradikal aufgeführten Kopplungskonstanten stimmen mit den von J. Tröskén für das Radikal der Struktur 115 gefundenen Werten ($a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 9.06 \text{ G}$, $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}} = 2.95 \text{ G}$ und $a_{\text{R}}^{\text{H}} = 5.09 \text{ G (1H)}$) sehr gut überein.⁴¹⁾

Das Iminoproton ist gegen ein Deuteriumatom austauschbar, wie das Verschwinden der Protonenkopplung im ESR-Spektrum der Verbindung 31b anzeigt. Dieses ESR-Signal konnte auch direkt erhalten werden, wenn der Bleikomplex 110 in Gegenwart von PbO₂ mit D₂O in Benzol behandelt wurde. Leider wird die Deuteriumkopplung wegen der großen Linienbreite nicht mehr aufgelöst.

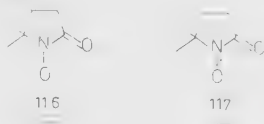


Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die Hydrolyse des Blei-Komplexes 110 nicht die gesamte Iminogruppe vom Ringgerüst abtrennt, sondern daß offensichtlich nur die Methylgruppe abgespalten wird.

Der aus den Reaktionen der allermeisten Amine mit dem Nitron 6 isolierte Feststoff der unbekannten Struktur 112 ließ sich in Benzol mit PbO_2 zum Acyl-aminyl-N-oxidradikal der Struktur 116 oxidieren.

Die hierbei ermittelten Kopplungskonstanten von $a_{NO}^N = 6.65 \text{ G}$, $a^H = 3.1 \text{ G (1H)}$ und $a^H = 2.8 \text{ G (1H)}$ sind gut vergleichbar mit denen von J. Trösken für das Acyl-aminyl-N-oxidradikal 117 gefundenen Werten ($a_{NO}^N = 6.45 \text{ G}$ und $a^H = 3.28 \text{ G}$).⁴¹⁾

Der geringfügige Unterschied in den Kopplungskonstanten der beiden γ -Wasserstoffkerne ist auf eine ungleichwertige Lage der C-H-Bindungsachsen gegenüber dem p-Orbital des Aminyloxid-Stickstoffatoms zurückzuführen.



D Zusammenfassung

Bisher ist die Darstellung der C-alkyl-substituierten Amidin-N-oxide 28 ausschließlich durch Umsetzungen der Imidoylechloride mit Hydroxylaminen gelungen.⁹ⁱ⁾

Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktionen des α -Anilinopropionitrils 41h und des α -Anilino-isobutyronitrils 41i mit den Nitroverbindungen 42b und 42d in Gegenwart von n-Butyllithium nicht zu den Nitronen 28 führte, sondern daß infolge der in α -Stellung zur Nitrongruppierung aktivierten Alkylgruppen unter basischen Bedingungen Ringschluß zu den Nitronen 71 in geringer Ausbeute stattgefunden hatte. Im Verlauf dieser Reaktion kann das Auftreten der Nitrone 28 angenommen werden, deren Reaktivität aber zu Folgereaktionen Anlaß gibt.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die arylsubstituierten Nitrile 41f und 41g sehr wohl die Nitrone 28a und 28b in Gegenwart von n-Butyllithium und Nitrosobenzol 42b bilden können.

Die Umsetzungen der α -Ketonitrile 41c - 41e mit n-Butyllithium und Nitrosobenzol 42b führten zum α -Phenylimino-phenylacetoneitril 44d und den Lithiumsalzen der Carbonsäuren 60c - 60e.

Die Reaktionen des N-Benzyliden-anilin-N-oxids 1b und dessen tert-butylsubstituierten Derivaten 1c und 1d, sowie die N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxid-analoga 1f und 1g wurden mit Kalium-tert-butylat in DMSO und t-BuOH behandelt. Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen führten zur Beobachtung der Nitrobenzolanionradikale 75a - 75c. Wurden die Messungen bei Sauerstoffabwesenheit durchgeführt, konnten die Nitrosobenzolanionradikale 67a und 67b beobachtet werden.

Annahme der Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbin-

dung der Nitrone 1b - 1d sowie 1f und 1g durch die Einwirkung von Kalium-tert-butylat konnte durch eine präparative Untersuchung am System Nitron 1f/Kalium-tert-butylat/t-BuOH bestätigt werden.

Das Auftreten der Reaktionsprodukte Azobenzol 76 und Benzophenon 77 ließ die intermediäre Bildung größerer Mengen Nitrosobenzol im Verlauf der Reaktion als unwahrscheinlich erscheinen, da Nitrosobenzol unter diesen Bedingungen Azoxybenzol 62a und p-Nitroso-diphenylhydroxylamin 78 bildete.

Im zweiten Teil der Arbeit sind die Reaktionen der Nitrone 1a, 1b, 1l und 6 mit N-Nucleophilen behandelt worden, die wegen ihrer abgeschwächten Nucleophilie im Vergleich zu Alkoxidanionen zu Spaltungsreaktionen der Nitrone keinen Anlaß gaben.

Die Umsetzungen des N-Methylen-tert-butylamin-N-oxids 11 mit tert-Butylamin 92c und des N-Methylen-tert-butylamins 44c mit tert-Butylhydroxylamin 36a führten in Benzol zur Bildung des N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert-butyl-methandiamins 95. Die Bildung der Verbindung 95 kann nur über eine Gleichgewichtsreaktion zwischen den vier Ausgangskomponenten gedeutet werden, die sich über das N-Hydroxy-N,N'-di-tert-butyl-methandiamin 94 einstellt.

In Gegenwart von PbO₂ konnte das Auftreten dieser und der analogen Zwischenverbindungen 96 in Form ihrer Radikale 24b - 24j nachgewiesen werden, welche in den benzolischen Reaktionsgemischen der Nitrone 1a, 1b und 1l und der Amine 92 gebildet worden waren.

An Hand der aufgefundenen Kopplungskonstanten konnten Rückschlüsse auf die Radikalkonformationen gezogen werden.

Das ESR-Spektrum des Radikals 24c zeigte einen temperaturabhängigen Linienbreiteneffekt, der auf einen Konformationswechsel

sel schließen läßt. Die Energiebarriere dieses dynamischen Prozesses wurde bestimmt.

Im Falle der eingesetzten primären Amine und Hydroxylamine konnten neben den Primärradikalen 24 nach einiger Zeit die "überoxidierten" Amidinyl-N-oxidradikale 30c - 30g beobachtet werden.

Die Oxidation der Verbindung 95 war nur in Gegenwart von PbO_2 und Nitroso-tert-butan 42a zum Primärradikal 24k möglich.

Nach einiger Zeit konnte hier das "überoxidierte" N.N'-Di-tert-butyl-formamidinyl-N.N'-dioxid 34a beobachtet werden.

Dieser auf diese Art und Weise erstmals dargestellte Vertreter der acyclischen Formamidinyl-N.N'-dioxide konnte neben einigen anderen Radikalen auch in den Reaktionsgemischen des Nitrons 11 und des Azomethins 44c in Gegenwart großer Ueberschüsse an tert-Butylhydroxylamin 36a und PbO_2 nachgewiesen werden.

Auch das cyclische Nitron 6 reagierte mit den Hydroxylaminhydrochloriden 36e - 36g zu den N.N'-Dihydroxy-N'-alkylamino-pyrrolidinen 102a - 102c, welche mit Ausnahme der Verbindung 102a bisher noch nicht zu einheitlichen Radikalen oxidiert werden konnten.

In Gegenwart von PbO_2 konnten in den Reaktionsgemischen des 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxids 6 und Aminen 92 in Benzol die Primärradikale 25a - 25j nachgewiesen werden.

Auch hier war teilweise die Oxidation zu den Amidinyl-N-oxiden 31 möglich.

Im Falle des Methylamins konnte aus dem Reaktionsgemisch der interessante Pb-Komplex 110 isoliert werden.

Die Isolierung dieses Pb-Komplexes zeigt, daß während des Reaktionsverlaufs der "oxidativen Kupplung" einer Aminkomponente an das Nitron 6 die Ladungsübertragung mit großer Wahrscheinlichkeit unter Beteiligung von Metallatomorbitalen stattfindet.

E Experimenteller Teil

E 1 Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C.Reichert, Wien bestimmt.

Elementaranalysen wurden von der Abteilung "Routine-Analytik" des Fachbereichs Chemie, Marburg ausgeführt.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

IR: Beckmann IR-8, IR-33; Perkin-Elmer 157, 497 und 521

NMR: Varian A-60, T-60 und XL-100

MS: Atlas CH-4

ESR: Varian V 4501/A, E-9 und E-15

Die Simulation der ESR-Spektren wurde mit dem Spectro-System 100 der Firma Varian durchgeführt.

E 2 Ausgangsprodukte und Hilfssubstanzen

Bei allen Ausgangsprodukten und Hilfssubstanzen mit Literaturhinweis wurden die dort aufgeführten Vorschriften zur Darstellung benutzt.

Zur Uebersicht werden sie an dieser Stelle in der Reihenfolge ihrer Formelnummer nochmals aufgeführt.

- 1a N-Benzyliden-tert-butylamin-N-oxid 66)
- 1b N-Benzyliden-anilin-N-oxid 67)
- 1f N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxid 9a)
- 6 4.5.5-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxid 3)
- 36a N-tert-Butylhydroxylamin 63, 64)
- 36b N-Phenylhydroxylamin 65)
- 36c N- (4)-tert-Butyl-phenylhydroxylamin 9f)
- 36d N- (3.5)-di-tert-Butyl-phenylhydroxylamin 9f)
- 41a Phenylacetonitril 55)
- 41b Diphenylacetonitril 55)
- 41c α -Formylbenzylcyanid 60)
- 41d α -Acetylbenzylcyanid 60)
- 41e α -Benzoylbenzylcyanid 60)
- 41f α -Anilino-phenylacetonitril 61)
- 41g α - (4)-Toluidino-phenylacetonitril 61)
- 41h α -Anilinopropionitril 62)
- 41i α -Anilino-isobutyronitril 62)
- 42a Nitroso-tert-butan 58)
- 42b Nitrosobenzol 57)
- 42c (4)-tert-Butylnitrosobenzol 9a, 57)
- 42d (3.5)-Di-tert-Butylnitrosobenzol 9f)

- 45a Phenylacetoisonitril 56)
45b Diphenylacetoisonitril 56)
92f 3.5-Di-tert-butylanilin 68)
106 Tetra-p-tolylhydrazin 70)
n-Butyllithium 59)
Tetramethyltetrazen 69)

E 3 Darstellung von Radikallösungen und Aufnahme der ESR-Spektren

- a) Eine ca. 5×10^{-3} molare Lösung der Nitrone 1b - 1d, 1f-1g, bzw. der entsprechenden Nitro-, Nitroso- oder Hydroxylaminverbindungen in DMSO oder t-BuOH wird mit einem Ueberschuß an Kalium-tert-butylat behandelt.

Nach mehrminütigem Schütteln des Reaktionsgemisches wird eine kleine Menge in ein dafür geeignetes ESR-Rohr gegeben. Danach wird der Luftsauerstoff durch mehrmaliges Einfrieren in flüssigem Stickstoff und Auftauen bei Zimmertemperatur im Oelpumpenvakuum entfernt. Das ESR-Rohr wird dann abgeschmolzen.

Beim Arbeiten unter Ausschluß von Luftsauerstoff finden ESR-Doppelrohre Verwendung. Hier werden die Reaktionspartner erst nach dem Entgasen zur Reaktion gebracht.

- b) Beim Arbeiten mit Oxidationsmitteln (PbO_2 , Nickelperoxid usw.) werden benzolische Lösungen der Nitrone bzw. Proben aus den benzolischen Reaktionsgemischen aus Nitronen, Azomethinen und Aminen bzw. Hydroxylaminen im ESR-Rohr in der üblichen Art und Weise entgast.

E 4 Darstellungsmethoden

E 4.1 Reaktion von Diphenylacetonitril 41b mit n-BuLi und Nitrosobenzol 42b

0.639 g (10 mmol) n-BuLi (4.6 ml einer Lösung von n-BuLi in n-Hexan) wurden zu 50 ml trockenem THF (über LiAlH₄ destilliert) unter Stickstoff und äußerer Kühlung (Methanol/Trockeneis) in einen 100-ml-Dreihalskolben gegeben.

Zu dieser Lösung wurden 1.94 g Diphenylacetonitril 41b (10 mmol), in 20 ml trockenem THF gelöst, zugetropft.

Es resultierte eine gelbrote Reaktionslösung, zu der in ca. 20 min. 1.08 g Nitrosobenzol 42b (10 mmol), in 25 ml trockenem THF gelöst, zugetropft wurden.

Nach der Beendigung der Zugabe wurde die gelbe Reaktionslösung noch ca. 1 Stunde unter äußerer Kühlung gerührt.

Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur fiel nach einer weiteren Stunde intensiven Rührens ein nahezu farbloser Niederschlag aus.

Ausb. 560 mg, Schmp. 224-225°C

Nach dem IR-Spektrum und dem Schmelzpunkt handelt es sich um das N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxid 1f. (Vergleichssubstanz)
Aus dem Filtrat konnten nach dem Abdampfen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Extraktion des Rückstandes mit Dichlormethan weitere 690 mg des Nitrons 1f isoliert werden.

Gesamtausbeute : 1.25 g (46 %) Schm. 224-225°C (Lit.: 225-227°C^{9a)})

E 4.2 Reaktion von Diphenylacetoisonitril 45b mit n-BuLi und Nitrosobenzol 42b

Zu einer wie oben beschriebenen Lösung von n-BuLi in THF wurden

unter äußerer Kühlung (Methanol/Trockeneis) 1.94 g Diphenyl-acetoisonitril 45b, in 20 ml trockenem THF gelöst, unter Stickstoffatmosphäre zugegeben.

Zu der gelbroten Reaktionslösung wurden in ca. 25 min. 1.08 g Nitrosobenzol (10 mmol) 42b, in ca. 25 ml THF gelöst, zuge-
tropft.

Das Reaktionsgemisch wurde ca. 45 min. unter äußerer Kühlung stehen gelassen.

Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur fiel ein geringer Niederschlag aus, der abgesaugt wurde.

Das Filtrat wurde am Rotavapor zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit ca. 200 ml Wasser versetzt und mit Aether extrahiert. Die ätherische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet.

Die trübe wäßrige Phase wurde nochmals mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über Kaliumcarbonat getrocknet.

Aus der ätherischen und aus der Dichlormethan-Phase konnten IR-spektroskopisch identische Produkte isoliert werden.

Sie wurden gemeinsam aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 920 mg

Das IR-Spektrum zeigt sowohl Absorptionsbanden des N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxids 1f als auch des entsprechenden N-(Diphenyl)methylen-anilin 44b.

Die dünnschichtchromatographische Untersuchung (Fließmittel Benzol/Aethanol 4:1) ergab als Hauptfraktion das Azomethin 44b (Vergleichssubstanz), welches durch das entsprechende Nitron 1f verunreinigt war.

Eine Wiederholung dieses Versuches unter den gleichen Bedingungen ergab nach dem Neutralisieren des Reaktionsgemisches durch die Zugabe von 10 mmol Eisessig bei Raumtemperatur ei-

nen Niederschlag, der abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert wurde.

Die dünnsschichtchromatographische Untersuchung dieses Produktes ergab wiederum zwei Fraktionen, welche mit dem Azomethin 44b und dem Nitron 1f identisch waren.

Das N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxid 1f wurde nach dem Absaugen des Methanols und dem Extrahieren des verbliebenen Rückstandes mit Dichlormethan isoliert und mittels seines Schmelzpunktes und IR-Spektrums eindeutig identifiziert.

Ausbeute: 230 mg Schm. 225-227°C (8.5 %)

Die nachfolgende THF-Lösung wurde am Rotavapor zur Trockne abgedampft, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Phase wurde am Rotavapor vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert.

Der ausgefallene Feststoff konnte an Hand des IR-Spektrums und des Schmelzpunktes eindeutig als das N-(Diphenyl)methylen-anilin 44b identifiziert werden.

Ausbeute : 540 mg (20 %) gelbrote Kristalle, Schm.: 115-117°C
Lit.: ⁷¹⁾ 116°C

E 4.3 Reaktion von Phenylacetonitril 41a mit n-BuLi und Nitrosobenzol 42b

Zu 18 mmol n-BuLi in ca. 50 ml trockenem THF wurden 15 mmol Phenylacetonitril 41a (1.77 g), in ca. 20 ml THF unter Stickstoffatmosphäre und unter äußerer Kühlung (Methanol/Trockeneis) langsam zugegeben.

Zum Reaktionsgemisch wurden anschließend bei Raumtemperatur 15 mmol Nitrosobenzol 42b (1.61 g) in ca. 25 ml THF zugegeben.

Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkelrot. Dann wurde sofort mit Eisessig neutralisiert, wobei HCN-Entwicklung beobachtet werden konnte.

Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und unter Zusatz von 50 ml Benzol aufgeköcht.

Die vom Ungelösten abfiltrierte benzolische Phase wurde am Rotavapor vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und mit n-Pentan versetzt.

Die dünnschichtchromatographische Untersuchung dieses Gemisches (Fließmittel Benzol/Aethanol 4:1) ergab zwei Fraktionen, wobei die Hauptfraktion als 3-Anilino-2.3-diphenyl-acrylnitril 56 und die zweite Fraktion als Benzanilid 54 charakterisiert werden konnten (Vergleichssubstanzen).

Die Benzol/n-Pentan-Lösung wurde an neutralem Aluminiumoxid (Woelm Aktivitätsstufe I) chromatographiert, wobei 240 mg 3-Anilino-2.3-diphenyl-acrylnitril 56 erhalten werden konnten.

Schm.: 202-204°C (Lit.:^{9a}) 202-203.5°C)

Ausbeute: 240 mg (16.5 %)

C ₂₁ H ₁₆ N ₂	ber. C	85.11	H	5.44	N	9.45
(296.37)	gef. C	83.92	H	5.85	N	9.50

Der benzolunlösliche Rückstand konnte mittels seines IR-Spektrums als das Lithiumacetat identifiziert werden.

E 4.4 Umsetzungen der α -Ketonitrile 41c - 41e mit n-BuLi und Nitrosobenzol 42b

Zu einer Lösung von 10 mmol n-BuLi in THF wurden unter Rühren und unter äußerer Kühlung (Methanol/Trockeneis) 10 mmol der α -Ketonitrile 41c - 41e in THF langsam zugegeben (Schutzgas: Stickstoff).

Zu den orangefarbenen Reaktionslösungen wurden 1.08 g (10 mmol) Nitrosobenzol 42b, gelöst in ca. 25 ml THF, langsam zuge-
tropft.

Die resultierenden hellgrünen Reaktionsgemische wurden noch eine kurze Zeit bei -70°C gerührt, dann wurde das Rühren bei Raumtemperatur noch einige Stunden fortgesetzt.

Aus den Reaktionsgemischen waren wasserlösliche Niederschläge ausgefallen, welche nach dem Absaugen und der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure die Ausgangsnitrile bildeten.

Demnach handelt es sich bei den wasserlöslichen Produkten um die Lithiumsalze der α -Ketonitrile 57c - 57e.

Ausbeuten : 57c : 960 mg (64 %)

57d: 190 mg (12.4 %)

57e: 510 mg (23.6 %)

Daneben konnte nach dem Ansäuern des ausgefallenen wasserlöslichen Niederschlages aus der Reaktion von α -Ketonitril 41d mit Nitrosobenzol 42d mit konzentrierter Schwefelsäure Essigsäure gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Die Filtrate der Reaktionsgemische wurden am Rotavapor vom Lösungsmittel befreit, mit Wasser versetzt und ausgeäthert.

Aus den ätherischen Lösungen konnten nach dem Abdampfen des Lösungsmittels dunkelgrüne Öle isoliert werden, die im Kühlschrank bei tiefer Temperatur oder nach dem Impfen mit Kristallen in Feststoffe umgewandelt werden konnten.

In allen drei Fällen wurde ein identischer Feststoff isoliert, der mittels seines Schmelzpunktes und des IR-Spektrums als das α -Phenylimino-phenylacetonitril 44d identifiziert werden konnte.

Ausbeuten (bezogen auf die eingesetzten Nitrile 41c - 41e):

41c : 120 mg (5.8 %)

41d : 1.8 g (87.5 %) α -Phenylimino-phenylacetoneitril 44d

41e : 690 mg (33.5 %) Schm.: 67-69°C (Lit.: ^{15a}) 72°C)

E 4.5 Umsetzung von α -Anilino-phenylacetoneitril 41f und α -
[(4)-Toluidino]-phenylacetoneitril 41g mit n-BuLi und
Nitrosobenzol 42b

2.12 g Nitril 41f (10 mmol) bzw. 1.11 g Nitril 41g (5 mmol)
wurden unter Rühren bei äußerer Kühlung unter Stickstoffat-
mosphäre in ca. 40 ml trockenem THF mit einer äquimolaren
Menge n-BuLi in THF behandelt.

Zu den orangerot gefärbten Reaktionslösungen wurden äquimolare
Mengen Nitrosobenzol, in THF gelöst, hinzugetropt.

Die Reaktionsgemische wurden noch ca. eine Stunde unter Küh-
lung gerührt.

Nach Erwärmung auf Raumtemperatur fielen aus den grün gefärb-
ten Reaktionsgemischen nach einiger Zeit Niederschläge
aus, die abgesaugt wurden.

Die ausgefallenen Niederschläge konnten an Hand ihrer Schmelz-
punkte und der IR-Spektren als N.N'-Diphenyl-benzamidin-N-
oxid 28a und N-Phenyl-N'-(4)-Tolyl-benzamidin-N-oxid 28b
identifiziert werden (Vergleichssubstanzen).

28a

Ausbeute : 750 mg (25 %) Schm.: 165-168°C (Lit.: ^{9a}) 168-169.5°C)

28b

Ausbeute : 1.0 g (48 %) Schm.: 189-193°C (Lit.: ^{9a}) 190-
196°C)

C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O	ber.	C	79.5	H	5.95	N	9.28
(302.38)	gef.	C	79.31	H	6.21	N	9.60

Die vorliegende Dissertation wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. M. Rohrlich, Berlin, am Kurt-Hess-Institut für Mehl- und Eiweißforschung in Hannover und München in der Zeit von Januar 1970 bis April 1973 angefertigt.

Dem Institutsleiter, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. Rohrlich, danke ich für die Anregung zu der Arbeit, für wertvolle Ratschläge und für die großzügige Förderung bei der Durchführung.

Dem Verein der Förderer des Kurt-Hess-Instituts für Mehl- und Eiweißforschung, Hannover, danke ich für die wertvolle ideelle und materielle Unterstützung der Arbeit.

E 4.7 Umsetzungen des α -Anilino-propionitrils 41h und des α -Anilino-isobutyronitrils 41i mit n-BuLi und 3.5-Di-~~tert~~-butyl-nitrosobenzol 42d

0.66 g α -Anilino-propionitril (5 mmol) wurden in ca. 30 ml trockenen THF gelöst und unter äußerer Kühlung (Methanol/Trocken-Eis) unter Rühren mit 5 mmol n-BuLi, gelöst in n-Hexan, versetzt. Als Schutzgas wurde Stickstoff verwendet. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösung auf Zimmertemperatur wurden 1.095 g (5 mmol) 3.5-Di-tert-butyl-nitrosobenzol 42d, gelöst in ca. 40 ml trockenem THF, langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch etwa eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Nacht stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotavapor eingeeengt, der Rückstand mit Aether versetzt und mit Cyclohexan geschüttelt. Der ausgefallene Niederschlag konnte nach dem Absaugen als das eingesetzte α -Anilino-propionitril 41i identifiziert werden. IR-Spektrum identisch mit Vergleichssubstanz.

Ausbeute : 340 mg (51.5 %)

Aus dem Filtrat kristallisierte nach Zusatz einer geringen Menge Aethanol in der Kälte ein Feststoff aus, der an Hand des Massenspektrums und des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sowie seines IR-Spektrums als das Bis-(3.5-Di-tert-butyl)-azoxybenzol 62b identifiziert werden konnte. (Vergleichssubstanz)

62b

Ausbeute : 670 mg (60.5 %) Schmelzpunkt : 141-143°C

MS : m/e = 422 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): d 7.4 u. 7.55 ppm (2H) , d 8.0 u. 8.16 ppm (4H)
und s 1.20 ppm (36H)

Der verbliebene Rückstand, der mit FeCl_3 eine Grünfärbung ergab, wurde über eine Al_2O_3 -Säule (Woelm, neutral) chromatographiert.

Die mit Methanol eluierten Fraktionen waren ausnahmslos viskose Öle in sehr geringen Mengen.

Sie wurden in Benzol aufgenommen und mit PbO_2 oxidiert. Dabei konnte die letzte aufgefangene Fraktion zum Radikal 63d oxidiert werden.

Die Reaktion mit dem α -Anilino-isobutyronitril 41i und dem 3.5-Di-tert-butylnitrosobenzol 42d wurde in analoger Weise durchgeführt.

Aus dem Reaktionsgemisch konnte das eingesetzte Nitril 41i isoliert werden. IR-Spektrum identisch mit Vergleichssubstanz.

Ausbeute : 480 mg (55 %)

Aus dem Filtrat konnten 530 mg Bis-(3.5-di-tert-butyl)-azoxybenzol 62b nach Zusatz von Aethanol isoliert werden.

Es wurde aus Aether/Cyclohexan umkristallisiert.

62b

Ausbeute : 530 mg (48 %) Schm.: $141-143^\circ\text{C}$

Der Rückstand wurde über eine Al_2O_3 -Säule chromatographiert.

Die geringen Mengen isolierter Öle wurden in Benzol mit PbO_2 oxidiert und ESR-spektroskopisch vermessen.

Dabei konnte das Auftreten der Radikale 24a und 63c beobachtet werden.

E 4.8 Darstellung der Benzyliden-anilin-N-oxide 1c und 1d

1.00 g (4)-tert-Butyl-phenylhydroxylamin 36c (6 mmol) wurden in 40 ml absoluten Aethanol gelöst und unter Zugabe von 0.64 g Benzaldehyd (6 mmol) bei Raumtemperatur gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen, am anderen Tage am Rotavapor eingeeengt und ca. 2 Stunden auf ca. 80°C erwärmt.

Danach konnte das Reaktionsprodukt im Kühlschrank auskristallisieren.

Die gewonnenen orangefarbenen Kristalle wurden aus wenig Methanol umkristallisiert.

1c

Ausbeute : 630 mg (42 %) Schm.: 114- 116°C

C ₁₇ H ₁₉ NO	ber.	C	80.59	H	7.56	N	5.53
------------------------------------	------	---	-------	---	------	---	------

(253.35)	gef.	C	80.27	H	7.61	N	5.73
----------	------	---	-------	---	------	---	------

MS : m/e = 253 (M⁺)

Das Benzyliden- (3.5-di-tert-butyl)anilin-N-oxid 1d wurde analog dargestellt. Aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

1d

Ausbeute : 830 mg (43 %) Schm.: 148-150°C

C ₂₁ H ₂₇ NO	ber.	C	81.51	H	8.80	N	4.52
------------------------------------	------	---	-------	---	------	---	------

(309.45)	gef.	C	80.26	H	8.64	N	4.38
----------	------	---	-------	---	------	---	------

MS : m/e = 309 (M⁺)

E 4.9 Darstellung der N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxide 1g und 1h

1.00 g Natrium (40 mg-Atom) wurden in ca. 80 ml absolutem Me-

thanol unter Rühren, Stickstoffatmosphäre als Schutzgas, in einem mit einem Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben gelöst.

Dazu wurde eine Lösung von 1.54 g Diphenylacetonitril 41b (8 mmol) in 40 ml Methanol zugetropft.

Zum Reaktionsgemisch wurde eine Lösung von 2.96 g (16 mmol) (4)-tert-Butyl-nitrosobenzol 42c in 110 ml Methanol langsam bei Raumtemperatur zugetropft.

Die dunkelgrüne Farbe der Nitrosobenzollösung verschwand beim Zutropfen und ging in gelb über.

Nach der Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch schied sich ein Oel ab, daß mit Diäthyläther extrahiert wurde.

Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, am Rotavapor eingeeengt und zwecks Kristallisation in den Kühlschrank gestellt.

Es kristallisierte ein gelber Feststoff aus, der aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurde.

Danach konnten farblose Kristalle erhalten werden.

1g N-(Diphenyl)methylen-(4)-tert-butyl-anilin-N-oxid

Ausbeute : 1.52 g (57.5 %) Schmp.: 158-160°C

C ₂₃ H ₂₃ NO	ber.	C 83.85	H 7.04	N 4.25
------------------------------------	------	---------	--------	--------

(329.44)	gef.	C 83.97	H 6.89	N 3.68
----------	------	---------	--------	--------

MS : m/e = 329 (M⁺)

Die Darstellung des N-(Diphenyl)methylen- ((3.5)-di-tert-butyl)anilin-N-oxids 1h wurde analog durchgeführt.

1h

Ausbeute : 1.03 g (67 %) Schmp.: 145-147°C

C ₂₇ H ₃₁ NO	ber.	C 84.11	H 8.11	N 3.63
------------------------------------	------	---------	--------	--------

(385.53)	gef.	C 83.91	H 8.32	N 3.47
----------	------	---------	--------	--------

MS : m/e = 385 (M⁺)

E 4.10 Darstellung des Aethandiyliden-bis-~~tert~~-butyl-amin-N-oxid) 74

0.62 g (6.2 mmol) N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid 11 wurden in ca. 50 ml Benzol gelöst und mehrere Tage an der Luft stehen gelassen.

Nach dem Einengen des benzolischen Reaktionsgemisches am Rotavapor konnte ein Feststoff isoliert werden, der aus Benzol/n-Pentan umkristallisiert wurde.

Ausbeute : 260 mg (41.5 %) farblose, feine lange Nadeln

Zersetzungspunkt: 193⁰C

C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₂	ber.	C 60.50	H 10.06	N 14.00
(200.29)	gef.	C 58.78	H 9.99	N 13.46

MS : m/e = 200 (M⁺)

NMR (CCl₄) : s 1.51 ppm (18H), s 7.75 ppm (2H)

E 4.11 Darstellung des N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid 11

4.35 g (50 mmol) Nitroso-tert-butan 42a wurden in einen 500-ml-Kolben gegeben und durch Erwärmen mit einem Heizpilz geschmolzen. (Stickstoffatmosphäre)

Zum geschmolzenem Produkt wurden vorsichtig 50 ml trockener Aether unter Lichtausschluß zugegeben. Die Lösung siedete bei der Aetherzugabe.

Zur tiefblauen Lösung wurden 0.1 Mol Diazomethan (Darstellung siehe Organikum) in Aether unter Lichtausschluß (Rückflußkühler, Trockenrohr) und Rühren langsam zugegeben.

Nach der Diazomethanzugabe wurde der Kolben verschlossen und zwei Tage bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß stehen gelassen.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels am Rotavapor wurde ein farbloses Öl erhalten, welches im Vakuum destilliert wurde.

Ausbeute : 1.22 g (24 %) N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid

Siedepunkt : 40°C / 0.2 mm Hg

NMR : s 1.53 ppm (9H), d 6.3 ppm (2H)

E 4.12 Umsetzung von N-(Diphenyl)methylen-anilin-N-oxid 1f
mit Kalium-tert-butylat in t-Butanol

In einem 250-ml-Dreihalskolben (Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr, Trockenrohr) wurden 5.5 g Nitron 1f (20 mmol) mit 6.7 g Kalium-tert-butylat (60 mmol) in ca. 100 ml tert-Butanol suspendiert und zwei Stunden unter Stickstoff und Lichtausschluß refluxiert.

Danach wurden zum dunkelrot gefärbten Reaktionsgemisch 1.5 ml Eisessig zugegeben, das Lösungsmittel am Rotavapor abgesaugt, und der Rückstand in Äther/Wasser aufgenommen.

Nach dem Trocknen der ätherischen Phase über Kaliumcarbonat wurde der Äther abgedampft und der dunkel gefärbte Rückstand in Benzol aufgenommen.

Das Reaktionsgemisch wurde über eine Al₂O₃-Säule chromatographiert. (Woelm, neutral)

Die beiden ersten, mit Benzol als Lösungsmittel chromatographierten Fraktionen, waren rot gefärbt.

Sie wurden in Petroläther aufgenommen, der verbleibende Rückstand konnte als das N-(Diphenyl)-methylen-anilin 44b identifiziert werden. IR-Spektrum, Schmelzpunkt; Vergleichssubstanz.

44d

Ausbeute : 300 mg (6 %) Schmp.: 109-110°C (Lit.⁷¹⁾ 116°C

Die dritte und vierte Säulenfraktion (Benzol/Aether) konnten als Benzophenon 77 identifiziert werden.

77

Ausbeute : 1.4 g Schmp.: 42-45°C (Lit.: 46°C⁷⁴)

Das in Petroläther aufgenommene Reaktionsgemisch wurde erneut über eine Al₂O₃-Säule chromatographiert.

Die erste, mit Petroläther/Benzol eluierte rot gefärbte Fraktion, wurde mittels IR-Spektrum und Schmelzpunkt als Azobenzol 76 identifiziert. Aus Methanol umkristallisiert.

76

Ausbeute : 1.4 g (77 %) Schmp.: 67-68°C (Lit.:⁷³) 66°C

Die zweite, mit Benzol/Aether eluierte farblose Fraktion, wurde als Benzophenon identifiziert. Schmelzpunkt, IR-Spektrum; Vergleichssubstanz. Ausbeute an Benzophenon 77 1.7 g.

77

Gesamtausbeute : 3.1 g Schmp.: 43-45°C
(85 %) umkristallisiert aus Methanol,
Schmp.: 46-47°C (Lit.:⁷⁴) 46°C

E 4.13 Umsetzung von Nitrosobenzol 42b mit Kalium-tert-butylat in tert-Butanol

In einem mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr ausgestatteten 250-ml-Dreihalskolben wurden 8.84 g (80 mmol) Nitrosobenzol 42b mit einer äquimolaren Menge (9.17 g) Kalium-tert-butylat in 50 ml tert-Butanol unter Stickstoff etwa zwei Stunden lang refluxiert. (Lichtausschluß)

Nach der Zugabe von 300 ml Wasser wurde das Reaktionsgemisch mit konzentrierter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt.

Der ausgefallene rotbraune Feststoff wurde mit Aether extrahiert.

Nach dem Trocknen der ätherischen Phase über Kaliumcarbonat wurde das Lösungsmittel am Rotavapor abgedampft, und der verbliebene Rückstand in wenig absolutem Methanol gelöst.

Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgel beschichtete Platten getrennt (Merck Pf 254).

Bei Verwendung von Benzol/Aethanol (7.5 : 1) als Fließmittel konnte Azoxybenzol als oberste Fraktion gewonnen werden. Identifizierung mittels Schmelzpunkt und IR-Spektrum. (Vergleichssubstanz)

62a

Ausbeute : 3.28 g (39 %) Schmp.: 82-83°C (Lit.: 84°C⁷²)

Für das verbleibende Substanzgemisch wurde bei erneuter dünn-schichtchromatographischer Plattentrennung ein Fließmittelgemisch der Zusammensetzung Benzol/Essigester/Aethanol im Verhältnis (7.5 : 1 : 0.25) verwendet.

Als Hauptfraktion konnte hier ein Feststoff erhalten werden, der mittels IR-Spektrum und Schmelzpunkt als das p-Nitrosodiphenylhydroxylamin 62c identifiziert werden konnte.

Die Vergleichssubstanz wurde nach einer Vorschrift von E. Bamberger²⁷⁾ nach Behandlung von Nitrosobenzol 42b mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Gelber Feststoff.

62c

Ausbeute : 2.88 g (33.8 %) Schmp.: 145-148°C (Lit.: ²⁷⁾147-152°C)

E 4.14 Darstellung des N.N'-Dihydroxy-N.N'-di-tert-butylmethan-diamins 95

0.89 g (10 mmol) N-tert-Butylhydroxylamin 36a wurden in ca.

10 ml Wasser gelöst und mit 0.35 g (5 mmol) Formalinlösung (40%-ige wäßrige Lösung von Formaldehyd) versetzt, dann ca. zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, danach mit Natriumchlorid bis zur Sättigung versetzt.

Aus dem Reaktionsgemisch war ein farbloser Niederschlag ausgefallen, der abgesaugt wurde.

Die spektroskopischen Daten sprechen eindeutig für das N.N'-Dihydroxy-di-tert-butyl-methandiamin 95.

Eine CHN-Analyse ist wegen der Flüchtigkeit der Substanz in der zentralen Einrichtung "Routineanalytik" des Fachbereichs Chemie nicht befriedigend durchführbar.

Ausbeute : 430 mg (46 %) Schmp.: 99-101°C (Lit.:³⁶⁾ 98-99°C

IR (KBr) : 3190 cm⁻¹ (OH)

NMR (C₆D₆) : s 7.17 ppm (2H), s 3.74 ppm (2H), s 1.20 ppm (12 H)

MS : m/e = 190 (M⁺)

E 4.15 Umsetzungen von N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid 11 mit tert-Butylamin 92c und N-Methylen-tert-butylamin 44c mit N-tert-Butylhydroxylamin 36a in Benzol

Aus den benzolischen Reaktionsgemischen von äquimolaren Mengen N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid 11/tert-Butylamin 92c und N-Methylen-tert-butylamin 44c/N-tert-Butylhydroxylamin 36a konnten nach einigen Stunden nach dem Abdampfen des Lösungsmittels farblose Feststoffe isoliert werden, welche mit dem N.N'-Dihydroxy-N.N'-di-tert-butyl-methandiamin 95 identisch waren.

Die Bildung der Verbindung 95 aus den jeweiligen Reaktionspartnern konnte NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

E 4.16 Reaktion des N-Methylen-tert-butylamin-N-oxids 11 mit N-tert-Butylhydroxylamin 36a in Benzol in Gegenwart von PbO₂

0.62 g (6.2 mmol) N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid 11 wurden in ca. 50 ml trockenem Benzol gelöst und unter Stickstoff und Zugabe von 0.55 g (6.2 mmol) N-tert-Butylhydroxylamin 36a gerührt.

Nach der Zugabe von 1.48 g (6.2 mmol) PbO₂ wurde das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch noch weitere drei Stunden gerührt. Aus dem farblos gewordenen Gemisch konnte nach dem Absaugen des Benzols ein farbloser Feststoff isoliert werden, der aus Benzol/n-Pentan umkristallisiert wurde.

Alle spektroskopischen Daten sprechen für das Vorliegen einer bleiorganischen Verbindung der Chelat-Struktur 98A.

98A

Ausbeute : 50 mg Schmp.: 131-133°C, Blättchen

NMR (CCl₄) : s 8.73 ppm (1H), s 1.28 ppm (9H)

IR (KBr) : 1595 und 1630 cm⁻¹ (CO)

MS : m/e = 438,439,440 (M⁺), 322, 323,325 und 266,267,268.

C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ Pb	ber.	C	27.55	H	4.58	N	6.38
--	------	---	-------	---	------	---	------

(439.50)	gef.	C	28.37	H	4.73	N	6.41
----------	------	---	-------	---	------	---	------

Der farblose Rückstand des Reaktionsgemisches wurde mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden ca. 30 mg eines farblosen Feststoffes isoliert, aus dem nach dem Umkristallisieren aus Benzol/n-Pentan ein farbloser, in feinen langen Nadeln kristallisierender, Feststoff

isoliert werden konnte.

Schmelzpunkt und IR-Spektrum waren identisch mit dem schon bekannten Aethandiyliden-bis-(tert-butylamin-N-oxid) 74.

74

Ausbeute : 30 mg , Zers.-P.: 193-195°C, feine, lange Nadeln

E 4.17 Darstellung der 2-Alkylhydroxylamino-N-hydroxy-pyrrolidine 102a - 102c

Zu jeweils 1.27 g (10 mmol) Nitron 6 wurden in ca. 50 ml trockenem Benzol unter Rühren 50 mmol der entsprechenden Hydroxylamino-hydrochloride 36e - 36g zugegeben. Zu den Reaktionsgemischen wurden jeweils 5.05 (50 mmol) Triäthylamin zugegeben und wenige Minuten gerührt.

Dann wurden 2.38 g PbO₂ (10 mmol) zugesetzt und über Nacht gerührt.

Die benzolischen Phasen wurden abfiltriert, am Rotavapor eingeeengt und mit n-Pentan versetzt.

Im Tiefkühlfach kristallisierten farblose Feststoffe aus, die abgesaugt und als die 2-Alkylhydroxylamino-N-hydroxy-pyrrolidine 102a - 102c identifiziert werden konnten.

102a

Ausbeute : 700 mg (44 %), farblose Nadeln, Schmp.: 94-95°C

IR (KBr) : 3200 cm⁻¹ (OH)

MS : m/e = 158

C ₇ H ₁₆ N ₂ O ₂	ber.	C 51.78	H 9.95	N 17.28
(160.22)	gef.	C 52.36	H 10.11	N 16.84

102b

Ausbeute : 710 mg (41 %), farblose Nadeln, Schmp.: 87-89°C

IR (KBr) : 3200 cm⁻¹ (OH)

MS : m/e = 175

NMR (C₆D₆) : s 10.0 ppm (2H), q 3.90 ppm (1H), s 2.55 ppm (3H),
m 1.5 - 2.5 ppm (3H), d 0.88 ppm (3H) und
s 1.10 ppm (3H) s 1.42 ppm (3H)

C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₂	ber.	C	55.18	H	10.40	N	16.09
(174.25)	gef.	C	55.31	H	10.73	N	15.98

102 c

Ausbeute : 680 mg (38.8 %), farblose Kristalle Schmp.: 85-87°C

IR (KBr) : 3200 cm⁻¹ (OH),

MS : m/e = 177

NMR (CCl₄) : s 9.97 ppm (2H), q 3.65 ppm (1H), m 0.8 - 2.55
ppm (12H)

C ₈ H ₁₈ D ₃ N ₂ O ₂	ber.	C	54.23	H	10.34	N	15.81
(177.25)	gef.	C	54.46	H	10.52	N	15.64

Prinzipiell ist die Darstellung der Verbindungen 102a - 102c
auch ohne Zusatz von PbO₂ zum Reaktionsgemisch möglich, wie
stellvertretend am Beispiel der Verbindung 102b gezeigt wer-
den konnte. Die Ausbeuten sind hier sehr viel höher als bei
Anwesenheit von PbO₂.

E 4.18 Reaktion des Nitrons 6 mit Methylamin in Benzol bei
Anwesenheit von PbO₂

In eine benzolische Lösung von 2.1 g (15.75 mmol) Nitron 6
wurde über einen Zeitraum von ca. 1/2 Stunde ein kräftiger
Strom Methylamingas eingeleitet.

Zum Reaktionsgemisch wurden innerhalb von 20 Minuten nach dem
Beginn der Gaseinleitung 3.76 g (15.75 mmol) PbO₂ zugegeben.
Die Methylamingas-Einleitung wurde noch weitere fünf Stunden

fortgesetzt, anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt.

Aus dem rosa gefärbten Reaktionsgemisch konnte nach dem Abfiltrieren der benzolischen Phase und dem Abdampfen des Lösungsmittels am Rotavapor ein hellroter Feststoff isoliert werden, der aus Benzol/n-Pentan umkristallisiert wurde.

Der auf diese Art und Weise erhaltene farblose Feststoff konnte als ein Blei-Komplex der Struktur 110 identifiziert werden.

110

Ausbeute : 2.09 g (54 %), farblose Nadeln, Schmp.: 156-158°C

IR (KBr) : 1630 cm⁻¹ (C=N)

MS : m/e = 517 (M⁺)

NMR (C₆D₆) : s 3.16 ppm (3H), m 0.58 - 2.28 ppm (12H)

C ₁₆ H ₃₀ N ₄ O ₂ Pb	ber.	C	37.12	H	5.84	N	10.82
(517.63)	gef.	C	36.80	H	5.76	N	10.65
	ber.	Pb	40.00				
	gef.	Pb	39.00				

E 4-19 Umsetzungen des 4.5.5.-Trimethyl- Δ^1 -pyrrolin-N-oxid 6 mit iso-Propylamin, tert-Butylamin, tert-Butylhydroxylamin und Anilin sowie Phenylhydroxylamin in Benzol in Gegenwart von PbO₂

Benzolische Lösungen des Nitrons 6 (1.27 g) 10 mmol wurden in Gegenwart einer äquimolaren Menge PbO₂ mit großen Ueberschüssen (50 mmol) der verwendeten Amine bzw. Hydroxylamine längere Zeit, teilweise einige Tage, gerührt.

Die Reaktionsgemische waren anschließend gelb bis rot gefärbt.

Mit Ausnahme des Isopropylamins konnten aus den Reaktionsgemischen nahezu einheitliche farblose Produkte abgesaugt werden, welche in CHCl_3 aufgenommen wurden.

Vom Ungelösten wurde abfiltriert, die chloroformlöslichen Anteile konnten als ein Blei-Acyl-Komplex unbekannter Struktur 113 identifiziert werden.

113

Ausbeuten : 1.18 g (im Falle des 3.5-Di-tert-butyl-anilins)

Zersetzung ab 120°C

ESR : mit FeCl_3 -Lösung violette Farbe,

mit PbO_2 /Benzol ESR-Spektrum des Acyl-aminyl-N-oxids 116

IR (KBr) : 1620 cm^{-1} (CO)

NMR (CD_2Cl_2) : δ 0.8 - 2.6 ppm

MS : $m/e = 492, 493, 494, 495; 404, 405, 406, 407$ und $349, 350, 351, 352$.

Im Massenspektrum des aus der Reaktion des Nitrons 6 mit Isopropylamin erhaltenen Produktes konnten eindeutig Peaks gefunden werden, die einem zu 110 analogen Blei-Komplex 111 zugeordnet werden können.

F Literaturverzeichnis

- 1) M.Dittrich, Chem.Ber. 28, 2606 (1890)
- 2) G.R.Delpierre, M.Lamchen, Quaterly Reviews 19, 329 (1965)
- 3) a) V.M.Clark, B.Sklarz, Sir A.Todd, J.chem.Soc., 2123 (1959)
b) R.Bonnett, V.M.Clark, Sir A.Todd, J.chem.Soc., 2102 (1959)
c) V.M.Clark, M.Lamchen, Sir A.Todd, J.chem.Soc., 2116 (1959)
- 4) J.F.Elsworth, M.Lamchen, J.chem.Soc.(C), 1966, 1477
- 5) A.K.Quereshi, B.Sklarz, J.chem.Soc.(C), 1966, 412
- 6) N.J.A.Gutteridge, F.J.McGillan, J.chem.Soc.(C), 1970, 641
- 7) O.L.Brady, F.P.Dunn, J.chem.Soc., 2411 (1926)
- 8) W.Rundel, Houben-Weyl, Georg-Thieme-Verlag, Band X/4, S. 315 ff (1968)
- 9) a) H.G.Aurich, Chem.Ber. 98, 3917 (1965)
c) H.G.Aurich, F.Bär, Tetrahedron Letters (London) 1965, 2517
b) H.G.Aurich, F.Bär, Angew.Chem. 79, 1070 (1967)
d) H.G.Aurich, F.Bär, Tetrahedron Letters (London) 1965, 3879
e) H.G.Aurich, Angew.Chem. 79, 825 (1967)
f) H.G.Aurich, Chem.Ber. 101, 1761 (1968)
g) H.G.Aurich, F.Bär, Chem.Ber. 101, 1770 (1968)
h) H.G.Aurich, G.Blinne, W.Dersch, Liebigs Ann.Chem. 762, 154 (1972)
i) H.G.Aurich, H.Forster, A.Lotz, W.Weiss, Chem.Ber. 106, 2832 (1973)

- 9) j) H.G.Aurich, A.Lotz, W.Weiss, Chem.Ber. 106, 2845
(1973)
k) H.G.Aurich, J.Trösken, Chem.Ber. 106, 3483 (1973)
- 10) E.F.Ullman, L.Call, J.H.Oslecki, J.org.Chem. 35,
3623 (1970)
- 11) a) E.G.Janzen, Chem.Eng.News 43, 50 (Sept. 27, 1965)
b) E.G.Janzen, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3531 (1965)
c) E.G.Janzen, Accounts Chem.Res. 4, 31 (1971)
- 12) a) M.Iwamura, N.Inamoto, Bull.Chem.Soc. (Japan) 43,
856 (1970)
b) M.Iwamura, N.Inamoto, Bull.Chem.Soc. (Japan) 43,
860 (1970)
- 13) I.Ugi, U.Fetzer, U.Eholzer, H.Knupfer, K.Offermann,
Angew.Chem. 77, 492 (1965)
- 14) a) U.Schöllkopf, Angew.Chem. 82, 795 (1970)
b) U.Schöllkopf, F.Gerhart, Angew.Chem. 80, 842 (1968)
c) U.Schöllkopf, F.Gerhart, Tetrahedron Letters (London)
1968, 6231
- 15) a) F.Kröhncke, Ber.Deut.Chem.Ges. 71, 2583 (1938)
b) F.Barrow, F.J.Thorncraft, J.chem.Soc.(London),
769 (1939)
- 16) V.Bellavita, Gazz.chim.ital. 70, 584 (1940)
- 17) a) F.Kröhncke, Angew.Chem. 75, 317 (1925)
b) F. und G. Kröhncke, Chem.Ber. 91, 1474 (1958)
c) F.Kröhncke, H.H.Steuernagel, Chem.Ber. 96, 494 (1963)
- 18) E.Bamberger, Ber.Deut.Chem.Ges. 27, 1556 (1894)
- 19) E.J. Geels, R.Konaka, G.A.Russell, Chem.Comm. 1, 13
(1966)
- 20) P.B.Ayscough, F.P.Sargent, R.Wilson, J.chem.Soc., 903,
(1966)

- 21) A.H.Maki, D.H.Geske, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1852 (1961)
- 22) P.B.Ayscough, F.P.Sargent, R.Wilson, J.chem.Soc. 5418, (1963)
- 23) G.A.Russell, E.J.Geels, F.J.Smentowski, K.Y.Chang, J. Reynolds, G.Kaupp, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3921 (1967)
- 24) C.J.W.Dutch, W.A.Waters, Proc.Chem.Soc. 230 (1964)
- 25) G.A.Russell, E.J.Geels, J.Amer.Chem.Soc. 87, 122 (1965)
- 26) J.Hutton, W.A.Waters, J.chem.Soc., 191 (1968)
- 27) E.Bamberger, H.Büsdorf, H.Sand, Ber.Deut.Chem.Ges. 31, 1513 (1898)
- 28) J.E.Baldwin, A.K.Quereshi, B.Sklarz, J.chem.Soc.(C), 1969, 1073
- 29) A.W.Johnson, J.Org.Chem. 28, 252 (1963)
- 30) H.Staudinger, K.Miescher, Helv.chim.Acta 2, 554 (1919)
- 31) J.Hamer, A.Macaluso, Chem.Rev. 64, 473 (1964)
- 32) D.H.Williams, J.Fleming, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 2. Auflage (1971)
- 33) G.E.Utzinger, F.A.Regenass, Helv.chim.Acta 37, 1892 (1954)
- 34) E.Bamberger, Ber.Deut.Chem.Ges. 33, 941 (1900)
- 35) H.G.Aurich, P.Höhlein, Tetrahedron Letters (London) 1974, 279
- 36) G.Zinner, U.Dybowski, Arch.Pharm.(Weinheim)304, 877 (1971)
- 37) E.G.Janzen, J.G.Lopp, J.Magn.Res. 7, 107 (1972)
- 38) P.D.Sullivan, J.R.Bolton, Adv.Magn.Res. 4, 39 (1970)
- 39) A.Hudson, G.R.Luckhurst, Chem.Rev. 69, 191 (1969)
- 40) C.Heller, H.M.McConnell, J.Chem.Phys. 32, 1538 (1960)
- 41) J.Trösken, Dissertation Marburg, 1972
- 42) K.Scheffler, H.B.Stegmann, "Elektronenspinresonanz", Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1970, S. 107, 69.

- 43) A.Hudson, H.A.Hussain, J.Chem.Soc. (London) B, 1968, 251
- 44) S.Ogawa, R.Fessenden, J.Chem.Phys. 41, 994 (1964)
- 45) A.L.Bluhm, J.Weinstein, J.Amer.Chem.Soc. 92, 1444 (1970)
- 46) A.L.Bluhm, J.Weinstein, J.Org.Chem. 37, 1748 (1972)
- 47) D.G.B.Boocock, R.Darcy, E.F.Ullman, J.Amer.Chem.Soc.90,
5945 (1968)
- 48) J.H.Osiecki, E.F.Ullman, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1078 (1968)
- 50) E.G.Janzen, Evans, Liu, J.Magn.Res. 9, 513 (1973)
- 51) E.G.Janzen, Liu, J.Magn.Res. 9, 510 (1973)
- 52) Danen, J.Amer.Chem.Soc. 92, 5235 (1970)
- 53) a) A.D.Garnovskii, O.A.Osipov, D.D.Dalgatov, A.M.Simonov,
V.I.Minikin, ZhurnalObshchei Khimii 34, 3407 (1964)
b) A.D.Garnovskii, L.V.Orlova, O.A.Osipov, V.I.Minikin,
I.I.Kukushkina, Translatet from Zhurnal Obschchei
Khimii 38, 1845 (1968)
- 54) T.R.Harkins, J.L.Walter, O.E.Herris, H.Freiser, J.Amer.
Chem.Soc. 78, 260 (1956)
- 55) EGA-Chemie
- 56) a) I.Ugi, Chem.Ber. 94, 2814 (1961)
b) I.Ugi, Angew.Chem. 77, 500 (1965)
- 57) W.J.Mijs, S.E.Hoekstra, R.M.Ullman, E.Havinga, Receuil
Traveaux Chimique de Pays-Bas 77, 746 (1958)
- 58) G.C.Stowell, J.org.Chem. 36, 3055 (1971)
- 59) Merck (ca. 20 % in Hexan)
- 60) R.Walther, R.G.Schickler, J.prakt.Chem. 55, 305 (1897)
- 61) H.Hellmann, G.Opitz, "α-Aminoalkylierung" Verlag-Chemie,
Weinheim 1960, S. 169
- 62) Miller, Plöchl, Ber.Deut.Chem.Ges. 25, 2032 (1892)

- 63) O.Exner, B.Kakac, Collect.Czech.Chem.Comm. 28, 1656 (1963)
- 64) P.A.S.Smith, H.R.Alul, R.C.Baumgarten, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1144 (1964)
- 65) G.E.Utzinger, Liebigs Ann.Chem. 556, 60 (1944)
- 66) W.D.Emmons, J.Amer.Chem.Soc. 79, 5750 (1957)
- 67) E.Bamberger, Ber.Deut.Chem.Ges. 27, 1556 (1894)
- 68) J.Burges, W.vanHartingsveldt, J.vanKeulen, P.E.Verkaide, B.M.Wepster, Rec.trav.Chim. 75, 1327 (1956)
- 69) J.S.Watson, J.chem.Soc. 3677 (1956)
- 70) a) Chattaway, Ingle, J.chem.Soc. 67, 1093
b) Wieland, Chem.Ber. 40, 4271 (1907)
- 71) Dimroth, Zoeppritz, Ber.Deut.Chem.Ges. 35, 991 (1902)
- 72) Beilsteins Handbuch der org. Chemie, Julius Springer-Verlag, Berlin, IV. Auflage, Band XVI, S. 621, 1933
- 73) Merz, B.Coray, Ber.Deut.Chem.Ges. 4, 982 (1871)
- 74) Ed.Linnemann, Liebigs Ann.Chem. 133, 4 (1865)

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H.G.Aurich,

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand,
danke ich sehr herzlich für seine großzügige Unterstüt-
zung und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Lebenslauf

Am 6. Juli 1944 wurde ich als Sohn des Kochs Paul Höhlelein und dessen Ehefrau Christine, geb. Pfadler, in Jena/Thüringen geboren.

Dort besuchte ich ab Herbst 1950 die Grundschule.

Nach der Uebersiedlung nach Sitzendorf/Thüringen besuchte ich ab Frühjahr 1951 bis zu unserer Flucht in die Bundesrepublik im Frühjahr 1956 die am Ort befindliche Grundschule. Von Ostern 1956 bis Herbst 1956 war ich Schüler der Lahntalschule in Biedenkopf/Hessen.

Nach dem Umzug nach Celle/Niedersachsen besuchte ich von Oktober 1956 bis Februar 1964 die Hermann-Billung Schule in Celle, an der ich im Frühjahr 1964 die Reifeprüfung ablegte. Von April 1964 bis einschließlich März 1966 leistete ich meinen Wehrdienst ab.

Seit dem Sommersemester 1966 studiere ich an der Philipps-Universität in Marburg Chemie.

Im Mai 1968 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Juli 1970 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Von Oktober 1970 bis Januar 1972 fertigte ich meine Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H.G. Aurich am Institut für Organische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn an. Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit vom Februar 1972 bis zum Juni 1974.

Am 12. November 1971 habe ich die Sozialpädagogin Heidrun Szopieray geheiratet, am 10. Mai 1972 wurde unser Sohn Lutz geboren.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren
und Dozenten:

Aurich Bär, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Försterling,
R.W.Hoffmann, Kirmse, Klamberg, Kuhn, Maier, Mahr, Musso,
Nöth, Pfeil, Reichardt, Schäfer, G.Schmid, Schweig, Stork,
Seelig, Siebert, Walcher

